

**THOMAS NÄHR**

**AUTHIGENER KLINOPTILOLITH  
IN MARINEN SEDIMENTEN -  
MINERALCHEMIE, GENESE  
UND MÖGLICHE ANWENDUNG  
ALS GEOTHERMOMETER**

**66**

**GEOMAR REPORT**

---



**THOMAS NÄHR**

**AUTHIGENER KLINOPTILOLITH  
IN MARINEN SEDIMENTEN -  
MINERALCHEMIE, GENESE  
UND MÖGLICHE ANWENDUNG  
ALS GEOTHERMOMETER**

**GEOMAR**  
Forschungszentrum  
für marine Geowissenschaften  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

**Kiel 1997**

**GEOMAR REPORT 66**

**GEOMAR**  
Research Center  
for Marine Geosciences  
Christian Albrechts University  
in Kiel

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Zum Druck genehmigt am 18.12.1996

Redaktion der Serie: Gerhard Haass  
Umschlag: Kerstin Kreis, Harald Gross,  
GEOMAR Technologie GmbH

Managing Editor: Gerhard Haass  
Cover: Kerstin Kreis, Harald Gross,  
GEOMAR Technologie GmbH

GEOMAR REPORT  
ISSN 0936 - 5788

GEOMAR REPORT  
ISSN 0936 - 5788

**GEOMAR**  
Forschungszentrum  
für marine Geowissenschaften  
D-24148 Kiel  
Wischhofstr. 1-3  
Telefon (0431) 600-2555, 600-2505

**GEOMAR**  
Research Center  
for Marine Geosciences  
D-24148 Kiel / Germany  
Wischhofstr. 1-3  
Telephone (49) 431 / 600-2555, 600-2505



# Inhalt

## Abstract

## Zusammenfassung

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	1
<b>2.</b>	<b>Untersuchungsgebiete</b> .....	5
2.1	Westlicher Zentralatlantik - Barbados Subduktionszone - ODP-Leg 110 .....	6
2.2	Nordwestlicher Kontinentalrand Australiens - Exmouth Plateau - ODP-Leg 122 .....	10
2.3	Japanisches Meer - Yamato-Becken - ODP-Leg 127 .....	12
<b>3.</b>	<b>Methodik</b> .....	16
3.1	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der karbonatfreien Sedimente .....	16
3.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der diagenetischen Mineralphasen .....	17
3.3	Geochemische Charakterisierung der untersuchten Zeolithe mittels Elektronenmikrosonden-Analysen.....	18
3.3.1	Probenvorbereitung.....	18
3.3.2	Messbedingungen für Elektronenmikrosonden-Analysen an Zeolithen.....	19
3.3.3	Standardmessungen.....	21
3.3.4	Sauerstoffbestimmung.....	22
3.3.5	Fehlerbetrachtung: Balance Error: E.....	23
3.4	$\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen des Gerüstsauerstoffs von Klinoptilolith.....	23
3.4.1	Probenaufbereitung .....	23
3.4.2	Dehydrierung.....	25
3.4.3	Extraktion des Gerüstsauerstoffs und $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung.....	25
3.4.4	Progressive Fluorierung.....	26
3.4.5	Fehlerbetrachtung: Genauigkeit und Richtigkeit der Messungen.....	27
3.5	Ergänzende Untersuchungen: Barium- und Aluminiumbestimmung .....	28
<b>4.</b>	<b>Verteilung und Genese authigener Mineralphasen in den untersuchten Bohrungen</b> .....	30
4.1	Barbados Subduktionszone - Site 672.....	30
4.2	Exmouth-Plateau - Site 762.....	36
4.3	Yamato-Becken - Site 797.....	45
4.4	Klinoptilolith-Bildung in den untersuchten Bohrungen.....	55
<b>5.</b>	<b>Geochemischer Stoffbestand der untersuchten Bohrungen</b> .....	59
5.1	Mineralogische Definition von Klinoptilolith.....	59
5.2	Mineralchemie der Klinoptilolithe.....	61
5.2.1	Site 672 .....	61
5.2.2	Site 762 .....	63
5.2.3	Site 797 .....	66
5.3	Vergleich der Bohrungen.....	68
5.4	Mineralchemie und Zusammensetzung von Porenwasser und Sediment .....	72
5.4.1	Silizium .....	73
5.4.2	Natrium und Kalium.....	76
5.4.3	Calcium und Magnesium.....	78
5.5	Einfluß der Sediment- und Porenwasserzusammensetzung auf die Bildung von Klinoptilolith.....	81



<b>6.</b>	<b>Genese Ba-reicher Klinoptilolithe</b> .....	83
6.1	Ba-Gehalte der Klinoptilolithe.....	84
6.2	Vergleich mit den Sulfat- und Barium-Porenwasserprofilen.....	85
<b>7.</b>	<b>Sauerstoffisotope authigener Klinoptilolithe</b> .....	90
7.1	Stand der Forschung.....	90
7.2	Isotopenthermometrie.....	92
7.3	Austausch des in der Klinoptilolith-Struktur gebundenen Wassers.....	93
7.4	$\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Klinoptilolithe .....	95
7.5	Diskussion .....	96
7.5.1	Fraktionierungsfaktor $\alpha$ .....	97
7.5.2	Bildungstemperaturen und geothermische Gradienten .....	99
7.5.3	Die $1000\ln\alpha/T$ -Beziehung.....	101
7.5.4	Abschätzung des Porenwasser- $\delta^{18}\text{O}$ -Gradienten für Site 762.....	102
7.6	Eignung von Klinoptilolith als Geothermometer .....	104
<b>8.</b>	<b>Schlußfolgerungen</b> .....	106
<b>9.</b>	<b>Dank</b> .....	109
<b>10.</b>	<b>Literatur</b> .....	110

#### **Anhang:**

<b>A 1</b>	<b>Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten</b>
<b>A 2</b>	<b>Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew. %</b>
<b>A 3</b>	<b>Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome</b>

#### **Vorbemerkungen:**

1. Um eine rasche Publikation in internationalen Zeitschriften zu ermöglichen, wurden die Abbildungen in englischer Sprache beschriftet.
2. Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bohrungen wurden im Rahmen des "Ocean Drilling Program" (ODP) abgeteuft. Daher werden hier einige, von der gängigen Nomenklatur abweichende, aber für die Beschreibung von ODP-Bohrungen gebräuchliche Bezeichnungen verwendet, die im Folgenden erläutert werden:

Leg:	Ausfahrt, Bohrkampagne
Site:	Bohrung
mbsf:	meter below sea floor (m Tiefe im Sediment)
Unit, Lithological Unit:	lithologische Einheit

**Abstract**

Systematic investigations on authigenic zeolites and other authigenic silicate minerals were performed in sediments from the Barbados Accretionary Prism, Exmouth Plateau and Yamato Basin to assess the occurrence, distribution and modes of clinoptilolite (a heulandite-group zeolite) formation. These investigations provide insight into the physical and chemical controls on the formation of authigenic silicate minerals in marine sediments. The determination of the oxygen isotope fractionation between clinoptilolite and pore water was conducted to investigate the application of clinoptilolite as a geothermometer in low temperature environments.

Based on XRD and SEM data it was possible to reconstruct the diagenetic sequence as follows:

- ① smectite    ② clinoptilolite    ③ opal-CT    ④ quartz

The absence of vulcanogenic material and growth of clinoptilolite crystals on the inner walls of foraminifer tests, radiolarians and diatom frustules demonstrate the association of biogenic opal dissolution and clinoptilolite formation. Elevated pore water Si concentrations seem to trigger the formation of clinoptilolite inside foraminifer tests where a distinctive geochemical environment had developed. The morphology of the zeolites indicates that clinoptilolite formation is, unlike the opal-A/opal-CT transformation, not a replacement reaction. Furthermore, a dissolution-precipitation step is always involved in the formation of clinoptilolite. There is no evidence for an *in situ* transformation of an e.g. volcanic precursor.

The mineral chemistry of the zeolites is very similar to the composition of clinoptilolite from other marine environments. In combination with pore water and sediment data it can be concluded that the pore water Si concentration controls the Si content of the clinoptilolites. The mono- and bivalent extraframework cations of the clinoptilolite structure exhibit very variable reactions to the pore water concentrations of these elements.

Whereas the influence of pore water on the Na and Ca incorporation into the zeolite structure is clearly perceptible, no such influence can be made out for K and Mg.

The formation of Ba-rich clinoptilolite near the base of the sulfate reduction zone provides a sink for elevated Ba pore water concentrations caused by dissolution of biogenic barite in ODP-Site 797. On the other hand, formation of Ba-rich clinoptilolites from Ba-poor pore water solutions is also possible as exemplified at Site 762. One potential explanation is the selectivity of clinoptilolite for elements of higher charge, like  $\text{Ba}^{2+}$ , from diluted solutions (concentration-valency effect).

The oxygen isotope signal of clinoptilolite can be reproduced with a precision of  $\pm 0.20\text{‰}$  (SMOW). The reproducibility is mainly controlled by sample inhomogeneities. Secondary isotope exchange processes between channel water and framework oxygen during the dehydration of the samples do not affect the  $\delta^{18}\text{O}$ -signal of the zeolites. For the first time it is possible to estimate formation temperatures of clinoptilolite by determining the oxygen isotope fractionation between clinoptilolite and pore water from 25° to 50°C. These results suggest that the formation of authigenic clinoptilolite took place at temperatures as low as 20°C with the conclusion that the previously postulated minimum temperature for clinoptilolite formation of 40°-50°C is no longer valid.

## Zusammenfassung

Authigene Klinoptilolithe und andere silikatische Mineralphasen aus Sedimenten der Barbados Subduktionszone, des Exmouth Plateaus und des Yamato-Beckens wurden untersucht, um deren Auftreten, Verteilung und Bildungsbedingungen zu charakterisieren. Diese Arbeiten dienen zum besseren Verständnis der physikalischen und chemischen Faktoren, die eine Bildung authigener Silikate in marinen Sedimenten beeinflussen. Mit der erstmals an Klinoptilolith durchgeführten Bestimmung des Fraktionierungsfaktors Klinoptilolith - Porenwasser wurde außerdem die Eignung dieses Minerals als Geothermometer im niedrigtemperierten sedimentären Bereich untersucht.

Basierend auf den röntgendiffraktometrischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen läßt sich folgende Bildungsreihenfolge der authigenen Silikate rekonstruieren:

- ① Smektit    ② Klinoptilolith    ③ Opal-CT    ④ Quarz

Die Abwesenheit vulkanogener Komponenten, das Wachstum von Klinoptilolith-Kristallen in den Kammern von Foraminiferen und in den Gerüststrukturen kieseliger Mikroorganismen belegen den Zusammenhang zwischen Opallösung und Klinoptilolith-Bildung. Die durch Opallösung erhöhten Porenwasser-Konzentrationen von gelöstem Si scheinen die Bildung initialer Klinoptilolithe an den Innenwänden von Foraminiferengehäusen auszulösen, in denen sich vermutlich ein spezielles geochemisches Milieu eingestellt hatte, das die Zeolithbildung begünstigte. Der Habitus der Klinoptilolith-Kristalle belegt, daß die authigene Klinoptilolith-Bildung keine Verdrängungsreaktion darstellt, wie dies z.T. bei der Opal-A/CT-Transformation von Radiolarien beobachtet werden konnte. Dies zeigt auch, daß die authigene Bildung von Klinoptilolith immer in Form eines Lösungs-/Wiederausfällungs-Schrittes erfolgt und es sich nicht um eine *in situ*-Transformation des Ausgangssedimentes handelt.

Die Mineralchemie der Zeolithe entspricht in etwa der Zusammensetzung anderer Klinoptilolithe aus marinen Sedimenten. Aus dem Vergleich zwischen Porenwasserzusammensetzung und Mineralchemie der Zeolithe geht hervor, daß die Si-Konzentration des Porenwassers einen direkten Einfluß auf die Si-Gehalte der authigenen Klinoptilolithe hat. Die 1- und 2-wertigen Kationen in der Klinoptilolith-Struktur zeigen dagegen ein unterschiedliches Verhalten gegenüber den Porenwasserkonzentrationen dieser Elemente. Während der Na- und Ca-Einbau in die Klinoptilolith-Struktur eine deutliche Beeinflussung durch das Porenwasser zeigt, läßt sich für K und Mg kein Zusammenhang zwischen Porenwasser- und Mineralchemie feststellen.

Der Einbau von Ba in die Klinoptilolith-Struktur führt in Site 797 zum Rückgang der Porenwasser-Ba-Konzentration. Die Kristallisation von Ba-reichen Klinoptilolithen stellt somit eine Senke für das, unterhalb der Sulfatreduktionszone durch Barytlösung freigesetzte Ba dar. Allerdings kann es, wie an Bohrung 762 demonstriert, auch in Bereichen niedriger Konzentrationen an gelöstem Ba zur Bildung Ba-reicher Zeolithe kommen. Möglicherweise ist die Selektivität von Klinoptilolith für Elemente mit höherer Ladung, wie z.B.  $Ba^{2+}$ , aus gering konzentrierten Lösungen für dieses Verhalten verantwortlich (Konzentrations-Valenz-Effekt).

Das  $\delta^{18}O$ -Signal von authigenem Klinoptilolith aus marinen Sedimenten läßt sich mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 0.20$  ‰ (SMOW) bestimmen, die in erster Linie von der Probenhomogenität kontrolliert wird. Austauschprozesse zwischen dem Sauerstoff des  $SiO_2$ -Gerüsts und dem des Kristallwassers während der Dehydrierung spielen bei der  $\delta^{18}O$ -Bestimmung keine Rolle. Die Bestimmung des Fraktionierungsfaktors Klinoptilolith-Porenwasser zwischen 25° und 50°C ermöglicht erstmals eine Abschätzung der Bildungstemperaturen für dieses Mineral. Daraus ergibt sich unter anderem, daß die Bildung authigener Klinoptilolithe bereits bei ca. 20°C einsetzte und somit die oft für die Klinoptilolith-Bildung geforderte Mindesttemperatur von 40°-50°C keine allgemeine Gültigkeit hat.

## 1. Einleitung

Frisch abgelagerte marine Sedimente setzen sich aus relativ locker gepackten biogenen und lithogenen Bestandteilen zusammen, die mit zunehmender Versenkungstiefe durch physikalische und chemische Prozesse in ihren mechanischen, mineralogischen und chemischen Eigenschaften verändert werden. Diese Veränderungen werden unter dem Begriff Diagenese zusammengefaßt.

Mechanische Vorgänge resultieren vor allem in einer Verminderung der Porosität und des Wassergehalts, und damit einhergehend in einer erhöhten Dichte und zunehmenden Verfestigung dieser Sedimente. Die chemischen Prozesse, die während der Diagenese ablaufen, umfassen Lösung und Umkristallisation primärer Sedimentpartikel, sowie die Ausfällung gelöster Bestandteile als Zemente in den Porenräumen. Da diese Lösungs- und Zementationsvorgänge in verschiedenen Stockwerken der Sedimentsäule stattfinden können, tragen sie zum Stofftransport im Sediment und möglicherweise auch aus dem Sediment in den Ozean und umgekehrt bei und spielen deshalb eine wichtige Rolle für den globalen Stoffkreislauf vieler Elemente.

Unter den im Sediment neugebildeten, also authigenen Mineralphasen spielen neben Karbonaten, Oxiden, Phosphaten, Sulfaten und Sulfiden vor allem auch Silikate eine wichtige Rolle (KASTNER 1981). Zu diesen authigenen Silikaten gehören eine Vielzahl von Tonmineralen, wie z.B. Palygorskit und die Gruppe der Smektite, außerdem Feldspäte, Opal-CT, Quarz und Zeolithe, wie Phillipsit, Heulandit und Klinoptilolith.

Sowohl primäre als auch authigene Sedimentkomponenten werden unter den sich verändernden physiko-chemischen Bedingungen, wie steigendem Druck und Temperatur und Veränderungen der Porenwasserzusammensetzung, metastabil, und es wird daher ständig ein Trend hin zur Bildung thermodynamisch stabiler Mineralphasen im Sediment zu beobachten sein (KASTNER 1981). In Aufschlußprofilen an Land sind daher oft auch nur diese thermodynamisch stabilen Endprodukte der Diagenese, wie z.B. Feldspäte oder Quarz überliefert, wogegen die Produkte früherer Diagenesestadien ausgelöscht wurden.

Gerade die Erforschung dieser Zwischenprodukte ist jedoch für die marinen Geowissenschaften von großer Bedeutung, da sie einige der physiko-chemischen Bedingungen zur Zeit ihrer Bildung widerzuspiegeln vermögen und Einblick in den Ablauf diagenetischer Prozesse geben können. Für solche Untersuchungen sind vor allem die Bohrungen, die im Rahmen des *Ocean Drilling Program* (ODP) durchgeführt werden, hervorragend geeignet, da sich in den hierbei erbohrten Sedimenten gerade diese Zwischenstadien der Diagenese unter marinen Bedingungen untersuchen lassen. Sedimente an Land dagegen zeigen zumeist eine starke Überprägung dieses marinen Signals, die durch den Einfluß von meteorischem Wasser während späterer Phasen der Diagenese hervorgerufen wird. In kürzeren Sedimentkernen, wie sie von Bord konventioneller Forschungsschiffe gewonnen werden können, werden dagegen die für viele diagenetische

Fragestellungen interessanten Tiefenintervalle gar nicht erst erreicht. Dies gilt besonders für die authigenen Silikatphasen.

Da viele diagenetische Reaktionen in Form einer Lösungs-/Wiederausfällungs-Reaktion ablaufen, also ein fluides Medium miteinbeziehen, ist die Betrachtung von Diffusionsprozessen im Porenwasser ein wichtiger Schritt zur Identifikation von Quellen und Senken verschiedener Haupt- und Spurenelemente im marinen Milieu (z.B. MCDUFF & GIESKES 1976; TORRES *et al.* 1996). Aber auch Untersuchungen an der Festphase, also dem Sediment selbst sind von großer Bedeutung, da dort im Vergleich zum Porenwasser wesentlich größere Mengen der meisten Elemente (z.B. Mg, Ca, K und Si) gespeichert sind, und somit diagenetisch bedingte Veränderungen dieser Feststoffe einen signifikanten Einfluß auf die Zusammensetzung des Porenwassers haben (KASTNER 1981).

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurden von MURRAY & RENARD (1891) Zeolithe in Proben von Tiefsee-Sedimenten entdeckt, die während der *Challenger*-Expedition 1873-76 an die Oberfläche gefördert wurden. Allerdings gab erst COOMBS (1954) mit der Einführung des Begriffes "Zeolithfazies" für den "very-low-grade"-Bereich der Metamorphose den Anstoß zu intensiveren Forschungsarbeiten an Zeolithen auch im marinen Bereich. Zusammenfassende Arbeiten zum Vorkommen von Zeolithen in marinen Sedimenten finden sich unter anderem bei SHEPPARD (1971) und IJIMA (1978). Die Kenntnisse über marine Zeolithe wurden vor allem durch das *Deep Sea Drilling Project* (DSDP) und dessen Nachfolgeprojekt *Ocean Drilling Program* (ODP) vorangetrieben.

Basierend auf den Daten aus Bohrungen des DSDP untersuchten KASTNER & STONECIPHER (1978) die Verteilung u.a. von Klinoptilolith in Tiefsee-Sedimenten (Abb. 1).

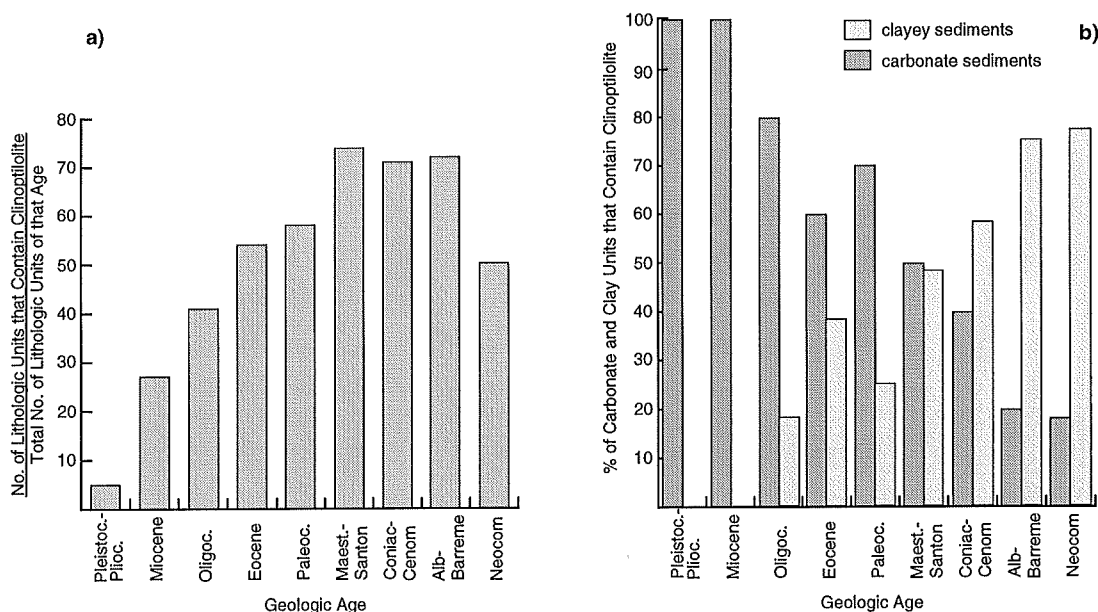


Abb. 1: a) Häufigkeit des Auftretens von Klinoptilolith in Sedimenten verschiedenen geologischen Alters. b) Vorkommen von Klinoptilolith in tonigen und karbonatischen Sedimenten (nach KASTNER & STONECIPHER 1978)

Sie erkannten, daß Klinoptilolith sein Verbreitungsmaximum vor allem in tertiären und oberkretazischen Sedimenten hat (Abb. 1a), wobei es sich bei den Klinoptilolith-führenden kretazischen Sedimenten zumeist um Vulkanoklastika handelt. Eine Abhängigkeit des Auftretens von Klinoptilolith von der Lithologie geht auch aus Abbildung 1b hervor. Hier wird deutlich, daß in tertiären Ablagerungen Klinoptilolith vor allem in kalkigen Sedimenten auftritt, wogegen ältere Klinoptilolith-führende Sedimentabschnitte zumeist durch eine tonige Fazies charakterisiert werden.

Die meisten in Tiefsee-Sedimenten gebildeten Zeolithe gehören zu den alkali-reichen Spezies dieser Mineralgruppe: Klinoptilolith und Phillipsit sind die hier vorherrschenden Zeolithe (z.B. IJIMA 1978; GOTTARDI 1989). Das Auftreten dieser Minerale ist aus fast allen Meeresgebieten, so dem Atlantik (z.B. RIECH & VON RAD 1979; BOHRMANN *et al.* 1989), dem Pazifik und dessen Randmeeren (z.B. STONECIPHER 1978; VITALI *et al.* 1995) und dem Indischen Ozean (z.B. VENKATARATHNAM & BISCAYE 1973; HEMPEL & BOHRMANN 1990) beschrieben worden.

Die Faktoren, die zur Bildung authigener Zeolithe führen, sind nicht in vollem Umfang bekannt, scheinen jedoch von der Lithologie und Chemie des Ausgangssedimentes, der Porenwasserchemie, sowie der Temperatur beeinflusst zu werden (KASTNER & STONECIPHER 1978). Offen ist auch die Frage, welchen Einfluß die Bildung solcher authigener Mineralphasen auf die marinen geochemischen Stoffkreisläufe wichtiger Elemente, wie z.B. Si, Al, Na, K und Ca, hat (BOHRMANN *et al.* 1989). Bekannt ist jedoch, daß die Genese authigener Zeolithe im Sediment immer auch mit der Bildung anderer silikatischer Mineralphasen wie Smektit, Opal-CT oder Quarz verbunden ist (VELDE & IJIMA 1988; HEMPEL & BOHRMANN 1990; OGIHARA & IJIMA 1990; VANNUCCI *et al.* 1992), so daß die Zeolithbildung im Kontext mit der Genese dieser Begleitminerale betrachtet werden muß.

Eine der am häufigsten gemachten Beobachtungen zum Vorkommen authigener Zeolithe im marinen Bereich ist deren Genese aus vulkanogenem Material, wobei die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials auch die Zusammensetzung der neugebildeten Zeolithe steuert (z.B. OGIHARA & IJIMA 1990). Daneben kann es aber auch durch die Lösung von Biogenopal im Sediment zu einer Klinoptilolith-Bildung kommen, die z.B. durch den Ersatz der Opalskelette von Radiolarien durch Klinoptilolith dokumentiert wird (z.B. BOLES & WISE 1978; HEMPEL & BOHRMANN 1990).

Neben chemischen Parametern sind auch die physikalischen Bedingungen, also Druck und Temperatur, die zur Zeolithbildung führen Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Schon COOMBS (1954) erkannte eine zonare Abfolge verschiedener Zeolithe in schwachmetamorphen Sedimenten und entwickelte daraufhin die klassischen Zeolith-

Zonen der Anchimetamorphose. Im Bereich der Diagenese mariner Sedimente wurde von IJIMA & UTADA (1971), IJIMA (1978, 1988) und TADA & IJIMA (1983) in verschiedenen Bohrungen vor allem in der Japan-See eine Tiefenzonierung der Sedimente durch unterschiedliche Zeolithe beobachtet. Die Grenzen zwischen den insgesamt vier Zonen sollen vor allem durch die dort herrschenden Temperaturbedingungen gekennzeichnet sein. Die Druckverhältnisse scheinen dabei keinen entscheidenden Einfluß auf die Zeolithbildung zu haben. Der Übergang von Zone I zu Zone II, in der es zur Klinoptilolith-Bildung kommt liegt nach diesen Autoren bei ca. 50 °C.

Ein ganz anderes Bildungsmilieu beschreiben GINGELE & SCHULZ (1993) in Sedimenten des Angola-Beckens im Südatlantik. Sie beobachteten das Auftreten von authigenem Klinoptilolith und Mordenit in nur ca. 8 m Sedimenttiefe, also in einem sehr frühen Diagenesestadium. Die pleistozänen Sedimente weisen auch hier keine Spuren von vulkanogenem Detritus auf, so daß die Autoren ebenfalls eine durch Opallösung bzw. die Chemie des Porenwassers kontrollierte Bildung postulieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Bildungsbedingungen von authigenem Klinoptilolith in marinen Sedimenten zu charakterisieren und die Auswirkungen dieser Prozesse sowohl auf die Mineralchemie der Zeolithe als auch auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Sediment und Porenwasser zu untersuchen. Hierzu stellen sich vor allem folgende Fragen:

- Welche Mineralphasen dienen als Ausgangsmaterial für die Klinoptilolith-Bildung? Handelt es sich um eine *in situ* Transformation von z.B. vulkanischen Gläsern oder führen Lösungs- und Ausfällungs-Prozesse zur Klinoptilolith-Bildung?
- In welcher Beziehung steht Klinoptilolith zu anderen authigenen Mineralphasen und welche Bildungsabfolge läßt sich erkennen?
- Welche Faktoren steuern die Mineralchemie von authigenem Klinoptilolith und wie beeinflussen sich die chemischen Zusammensetzungen von Ausgangssediment, Porenwasser und Klinoptilolith gegenseitig?
- Läßt sich ein zuverlässiger Sauerstoffisotopen-Fraktionierungsfaktor Klinoptilolith - Porenwasser bestimmen und eignet sich authigener Klinoptilolith als Isotopen-thermometer für den niedrigtemperierten sedimentären Bereich?

Im Rahmen der Untersuchungen werden zunächst mit röntgendiffraktometrischen und elektronenmikroskopischen Methoden das Auftreten, die Verteilung und Herkunft der authigenen Silikate in ausgewählten Sedimentprofilen charakterisiert. Anhand der morphologischen Eigenschaften der Zeolithe, sowie deren Phasenbeziehungen zu anderen diagenetischen Mineralneubildungen soll eine Diageneseabfolge für die untersuchten Sedimente erstellt werden. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung der authigenen Klinoptilolithe mit der Chemie des Porenwassers und des Gesamtsedimentes



soll Aufschluß über das diagenetische Milieu und die gegenseitige Beeinflussung dieser Parameter im Verlauf der Sedimentdiagenese geben.

Mittels der erstmals an Klinoptilolith aus Tiefseesedimenten unternommenen Bestimmung des Sauerstoffisotopen-Fraktionierungsfaktors zwischen diesem Mineral und dem Porenwasser soll schließlich die Eignung von Klinoptilolith als Geothermometer im sedimentären Bereich untersucht werden.

## 2. Untersuchungsgebiete

Für die Untersuchungen an authigenem Klinoptilolith wurden drei ODP-Bohrungen aus sehr verschiedenen Gebieten ausgewählt. Gerade die im Rahmen des Ocean Drilling Program (ODP) abgeteuften Bohrungen bieten aufgrund der großen Anzahl langer kontinuierlicher Bohrprofile eine gute Datenbasis für Untersuchungen zur Diagenese mariner Sedimente. Die Auswahl der Bohrungen erfolgte nach Durchsicht aller bis Ende 1993 zur Verfügung stehenden Bände der "*Proceedings of the Ocean Drilling Program*" (Initial Reports und Scientific Results). Folgende Kriterien wurden bei der Auswahl berücksichtigt:

- Das Auftreten von Zeolithen, insbesondere Klinoptilolith, in den Bohrkernen sollte über ein möglichst großes Tiefenintervall von mindestens 100 m kontinuierlich dokumentiert sein, um eventuelle Veränderungen des diagenetischen Milieus erfassen zu können.
- Das Vorkommen von Klinoptilolith sollte durch röntgendiffraktometrische Messungen belegt sein. Aus Erfahrung wurde im Zuge der Kernbeschreibung an Bord von JOIDES Resolution häufig das Vorkommen von Zeolithen in den mikroskopischen Smearslide-Präparaten postuliert, das der röntgendiffraktometrischen Überprüfung nicht Stand hielt (z.B. ODP-Site 643 auf dem Vöring Plateau, pers. Mitteil. G. BOHRMANN). Daher sind die mikroskopischen Ansprachen allein nicht zuverlässig genug, so daß nur entsprechende Röntgenbeugungsmessungen als Auswahlkriterium in Betracht gezogen wurden.
- Es sollten außerdem nur solche Bohrungen beprobt werden, von denen die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassers und/oder Bohrlochtemperatur-Messungen vorlagen. Dies war notwendig, da diese Porenwasserdaten für die Ermittlung des Sauerstoffisotopen-Fraktionierungsfaktors notwendig sind.

Vor allem die dritte Forderung schränkte den Kreis der in Frage kommenden Bohrungen stark ein, da sich im Verlauf der Literaturrecherche herausstellte, daß Sauerstoffisotopenmessungen am Porenwasser von ODP-Kernen keine Standardanalysen darstellen.

Aufgrund der genannten Kriterien wurden die Bohrungen 672A (Leg 110, Barbados Subduktionszone), 762B+C (Leg 122, Exmouth Plateau) und 797B (Leg 127, Yamato-Becken) ausgewählt (Abb. 2, 3, 5, 7) und in den ODP-Kernlagern von College Station (TX) und dem Lamont-Doherty Earth Observatory (L-DEO), Palisades (NY), beprobt. Aus den Kernen wurden insgesamt 420 Proben von je 10 ccm entnommen (Tab. 1).

Tab. 1: Lokationen und beprobte Zeitintervalle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ODP-Bohrungen.

Bohrung (Leg-Nr.)	Arbeitsgebiet	Wassertiefe [m]	Breite Länge	Beprobter Zeitabschnitt	Anzahl der Proben
672A (110)	W' Zentralatlantik Barbados Subduktionszone	4975	15°32.40'N 58°38.46'W	Eozän - Miozän	140
762B+C (122)	Indischer Ozean Exmouth Plateau	1360	19°53.24'S 112°15.24'E	Paläozän - Holozän	194
797B (127)	Japanisches Meer Yamato-Becken	2862	38.616°N 134.536°E	Miozän	86

### 2.1 Westlicher Zentralatlantik - Barbados Subduktionszone - ODP-Leg 110

Die Bohrung 672 wurde während ODP-Leg 110, 6 km östlich der Barbados-Deformationsfront im westlichen Zentralatlantik gebohrt und erbrachte eine ca. 500 m mächtige Sequenz von eozänen bis pleistozänen, vorwiegend hemipelagischen Sedimenten (Abb. 2). Klinoptilolith wurde in dieser Bohrung unterhalb von 100 m sowohl bei den tonmineralogischen Untersuchungen von CAPET *et al.* (1990) als auch in den XRD-Untersuchungen von TRIBBLE (1990) belegt.

Das Untersuchungsgebiet von Leg 110 befindet sich im westlichen Zentralatlantik, in einer Region, in der der NW-SE streichende Tiburon Rücken auf den Komplex der Barbados Subduktionszone trifft (Abb. 3). Auf den terrigenen Sedimenteintrag vom südamerikanischen Kontinent wirkt der Tiburon Rücken als Schranke. Nördlich des Rückens kommt es dabei zu einer Reduzierung der Sedimentmächtigkeiten auf <1000 m. Durch diesen reduzierten Sedimenteintrag verringert sich auch die Breite des Barbados-Akkretionskeils von Süden nach Norden von 210 auf ca. 130 km (MASCLE *et al.* 1988).

Site 672 befindet sich am nordwestlichen Rand des Tiburon Rückens. Die Sedimentmächtigkeit über dem oberkretazischen, ozeanischen Basement (MASCLE *et al.* 1988), beträgt hier ca. 800 m. Aufgrund der gut definierten seismischen Sequenz des Sedimentpakets wurde Site 672 als Referenz-Bohrung zur Dokumentation der Lithostratigraphie der Sedimente dieser Region gebohrt (Abb. 4).

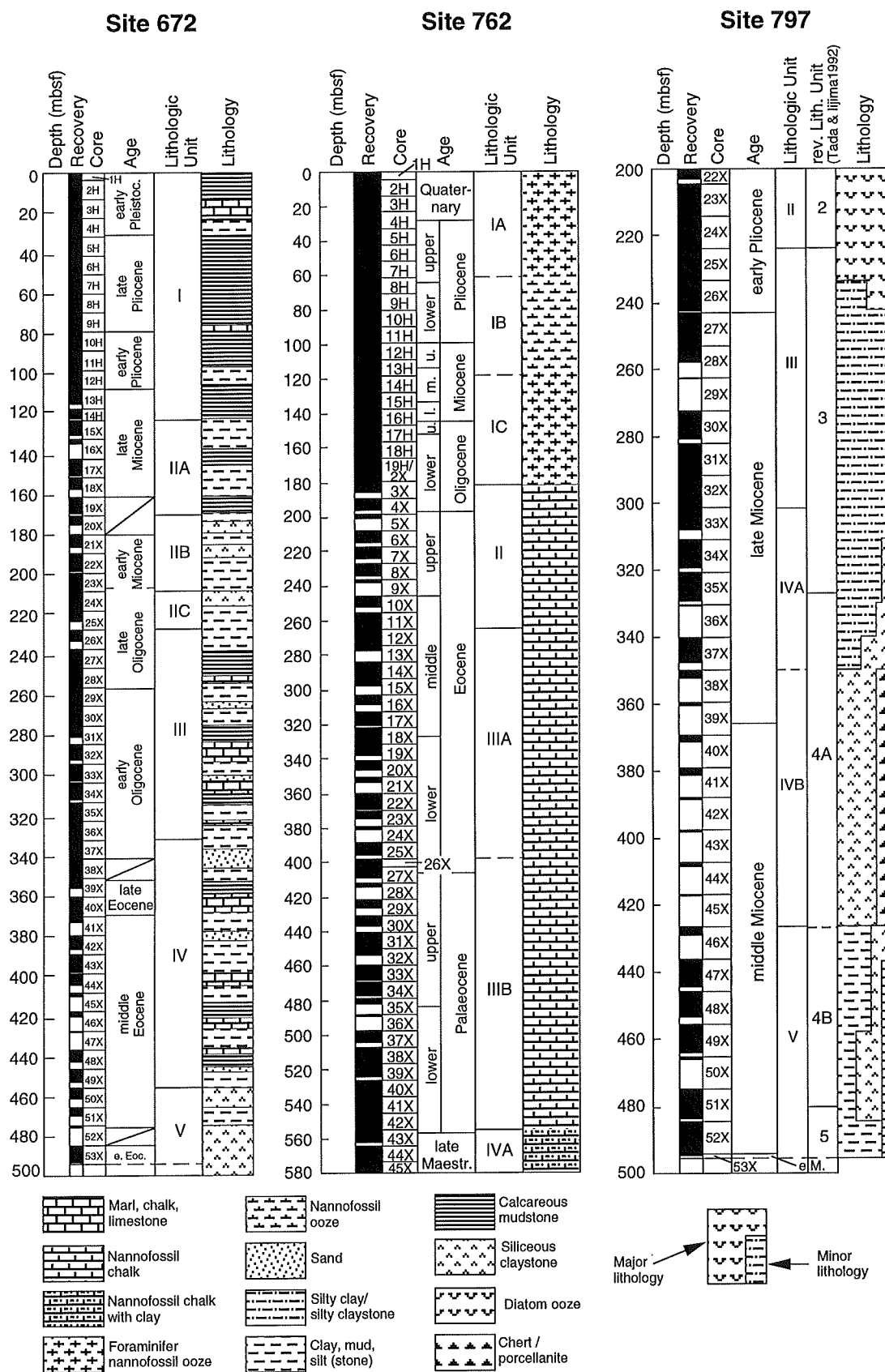


Abb. 2: Lithologie und Stratigraphie der untersuchten ODP-Bohrungen 672, 762 und 797 (nach MASCLE *et al.* 1988 (Site 672); HAQ *et al.* 1990 (Site 762); TAMAKI *et al.* 1990 (Site 797)).

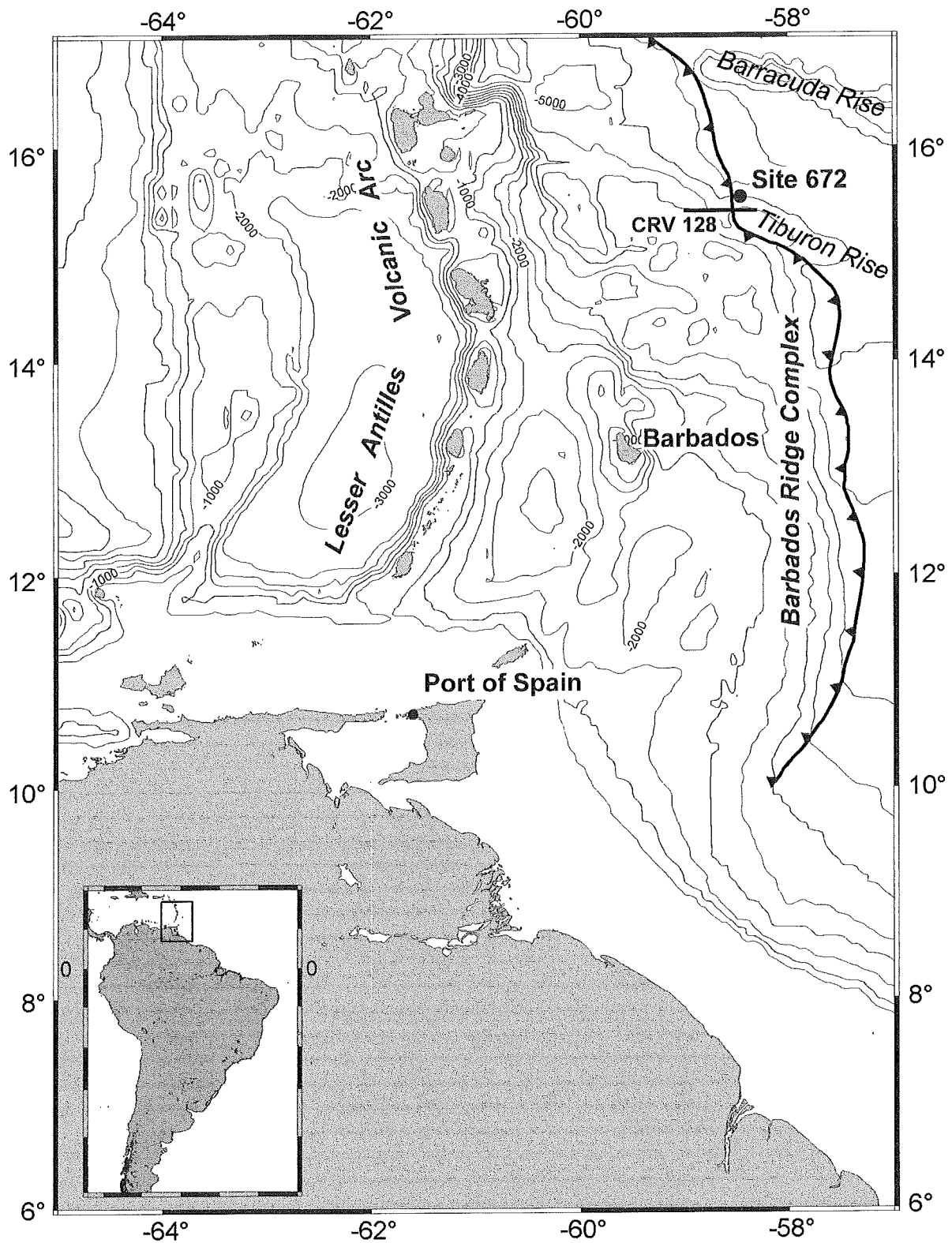


Abb. 3: Bathymetrische Karte der Barbados Subduktionszone und des Inselbogens der Kleinen Antillen. Eingezeichnet sind die Lage von ODP-Site 672, der Verlauf der Deformationsfront und des seismischen Profils CRV 128.

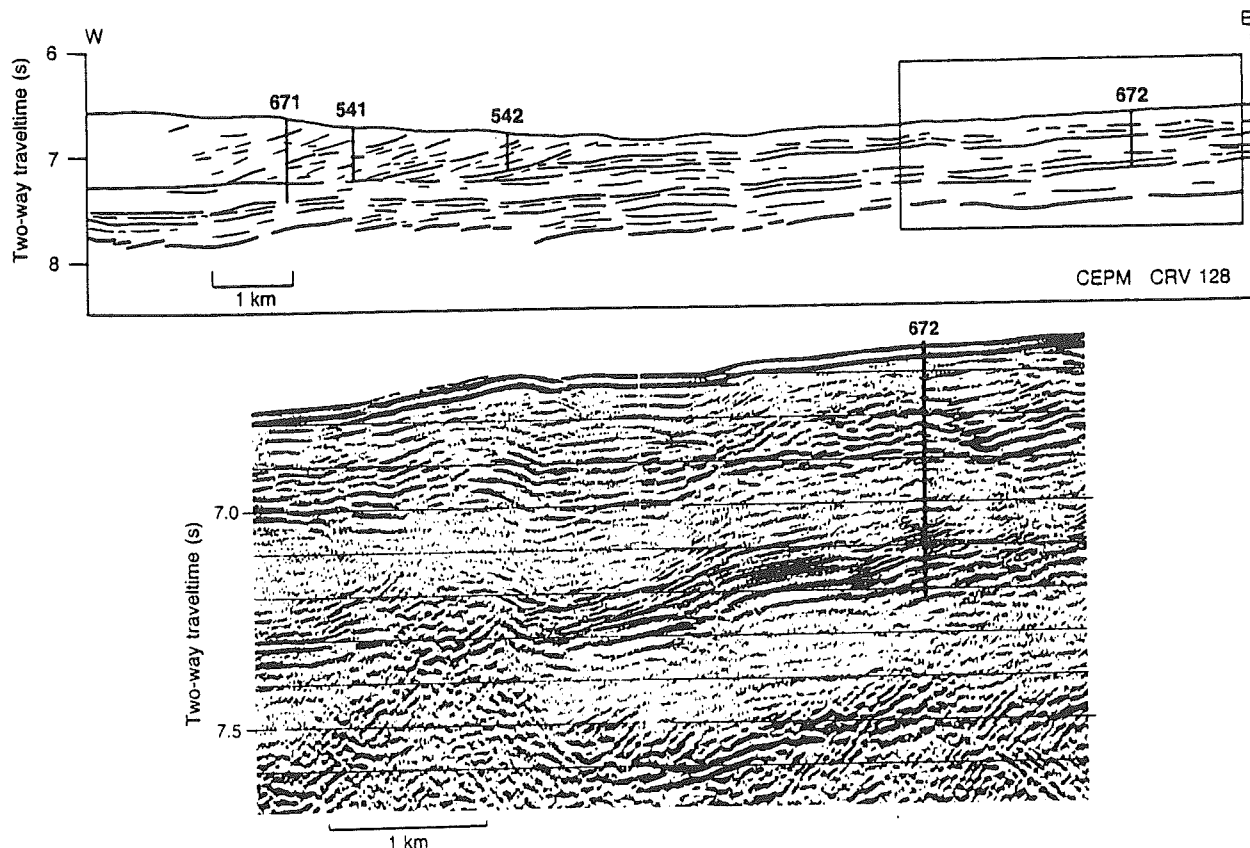


Abb. 4: Oben: Schematisches Profil durch das ozeanwärtige Ende des Akkretionskeils entlang des seismischen Profils CRV 128. Unten: Reflexionsseismisches W/E-Profil mit Lage von ODP-Site 672 (aus MASCLE *et al.* 1988).

Die sedimentäre Abfolge von Site 672 wurde in fünf lithostratigraphische Einheiten unterteilt. Die tiefste Einheit (Unit V; 494-446 mbsf) besteht aus unter- und mittlereozänen kieseligen Tonsteinen, die in einem hemipelagischen Ablagerungsraum unterhalb der CCD abgelagert wurden. Unit IV (446-332 mbsf; Mittleres und Oberes Eozän) ist aus terrigenen Sandstein-, Siltstein-, und Mergelabfolgen zusammengesetzt. Das Fehlen von Bioturbation deutet auf eine rasche Sedimentation durch zumeist distale Turbidite vom südamerikanischen Kontinent oder dem Tiburon Rücken hin. Opal-CT und Klinoptilolith treten in dieser Einheit unterhalb von ca. 340 mbsf (TRIBBLE 1990) auf.

Die lithologische Einheit III (332-228 mbsf; Oligozän) besteht weiterhin aus terrigenen Sedimentpaketen, in die jetzt aber vermehrt biogene, hemipelagische Sedimente eingeschaltet werden. In Unit II (228-123 mbsf; Miozän) setzt sich der Trend zu einer stärker hemipelagisch beeinflussten Sedimentation fort. Die Ablagerungen bestehen aus Tonsteinen mit lokal erhöhten Gehalten von biogenen kieseligen Komponenten. Die Quelle für die häufig auftretenden Aschenlagen wird in der vulkanischen Aktivität des Inselbogens der Kleinen Antillen gesehen. Die jüngste lithologische Einheit (Unit I; 123-0 mbsf; Oberes Miozän bis Unteres Pleistozän) setzt sich aus Tonen, pelagischen Karbonaten und eingeschalteten Aschenlagen zusammen. Das Vorherrschen von Foraminiferen und kalkigen Nannofossilien zeigt einen Ablagerungsraum oberhalb der CCD an.

## 2.2 Nordwestlicher Kontinentalrand Australiens - Exmouth Plateau - ODP-Leg 122

Die Bohrung 762 wurde während ODP-Leg 122 im westlichen Teil des zentralen Exmouth Plateaus nordwestlich von Australien in 1350 m Wassertiefe niedergebracht (Abb. 5; Tab. 1). Die stratigraphische Abfolge in dieser Region setzt sich aus triassischen paralischen Sedimenten, die diskordant von einer oberjurassischen marinen Sequenz überlagert werden, zusammen. Darüber folgen oberkretazische pelagische Karbonate und eine ca. 550 m mächtige mehr oder minder kontinuierliche känozoische Abfolge, die nach den XRD-Daten von WILKENS *et al.* (1992) Klinoptilolith über weite Bereiche des Profils enthält.

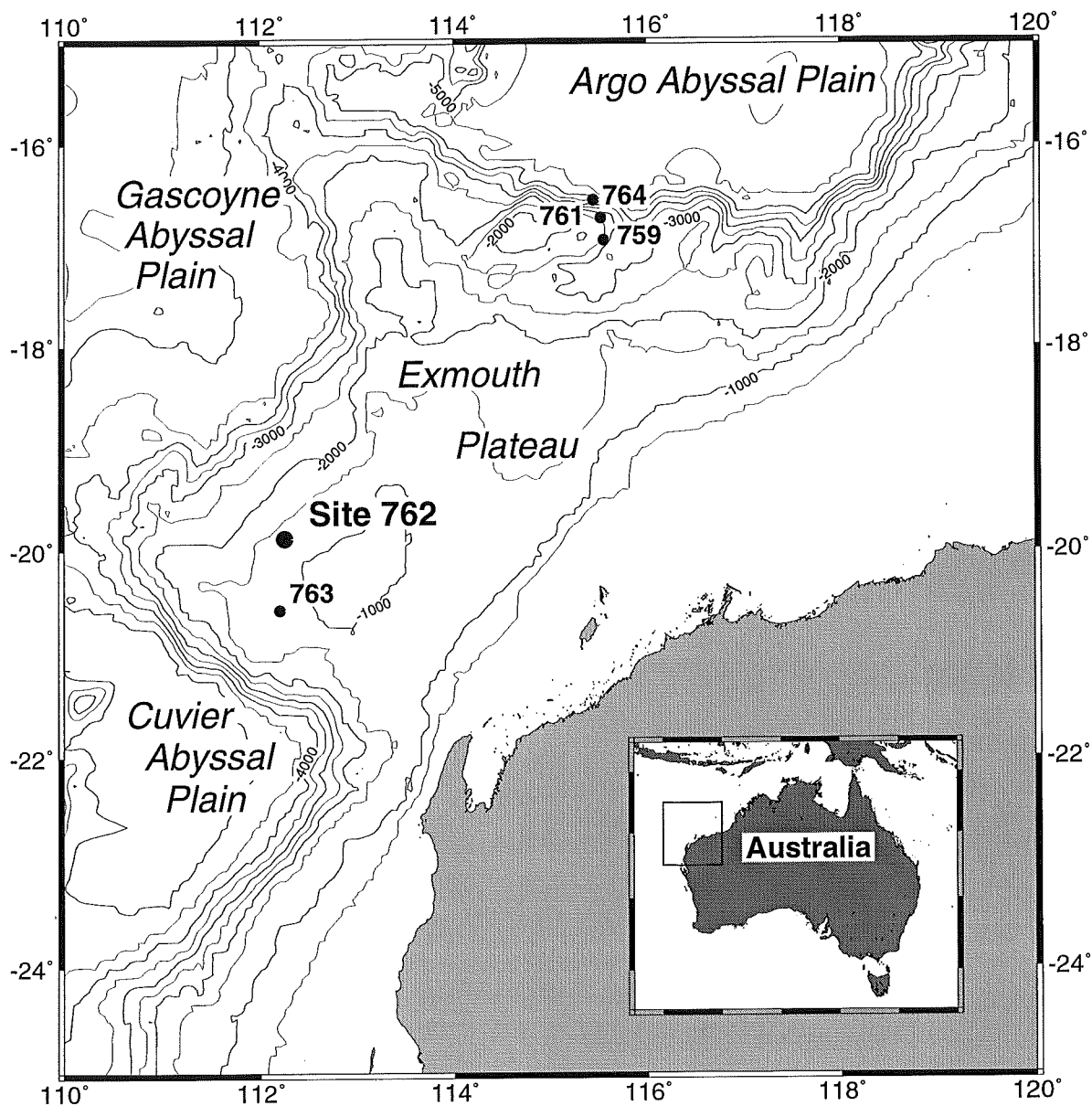


Abb. 5: Bathymetrische Karte des Exmouth Plateaus nordwestlich von Australien mit den umliegenden Tiefseeebenen. Eingezeichnet ist die Lage der bearbeiteten ODP-Site 762 und die Positionen der, ebenfalls während Leg 122 gebohrten, Sites 759, 761, 763 und 764.

Das Exmouth Plateau vor der NW-Küste Australiens besteht aus ausgedünnter und tief versenkter kontinentaler Kruste, die von einem etwa 10 km mächtigen phanerozoischen Sedimentpaket überlagert wird (HAQ *et al.* 1990; Abb. 6). Das Plateau erstreckt sich in SW/NE-Richtung über eine Länge von ca. 600 km und hat eine Breite von 300-400 km. Die Wassertiefen liegen zwischen 800 und 4000 m (Abb. 5). Im Südosten wird das Plateau durch die Kangaroo-Synkline vom NW-Schelf Australiens begrenzt. Im Norden, Westen und Süden wird es von ozeanischer Kruste der Argo- Gascoyne- und Cuvier-Tiefseebenen umgeben. Die heutige strukturelle Konfiguration des Plateaus wurde in spät-permisch/triassischer oder jurassischer Zeit durch das Auseinanderbrechen von Nordwestaustralien, Indien und anderen kleineren Krustenteilen Gondwanas, wie z.B. Südtibet, angelegt. Die Sedimente spiegeln die strukturelle Entwicklung wieder. Triassische Sandsteine und jurassische Kohleablagerungen, die auf einen paralischen Ablagerungsraum hindeuten, werden von unterkretazischen Deltasedimenten überlagert. Die in der Unterkreide einsetzenden post-breakup Sedimente können in stärker terrigen beeinflusste Sedimente (Apt-Cenoman) und die darauf folgenden vollmarinen karbonatische Abfolgen unterteilt werden (Turon-Holozän).

Wegen seiner großen Ausdehnung, der breiten Ozean/Kontinent-Übergangszone und der relativ geringen Mächtigkeit von post-breakup Sedimenten ("sediment starved margin") wurde das Exmouth Plateau für die verschiedenen strukturellen, sedimentologischen, biostratigraphischen und paläozeanographischen Fragestellungen von ODP-Leg 122 als Zielgebiet ausgewählt.

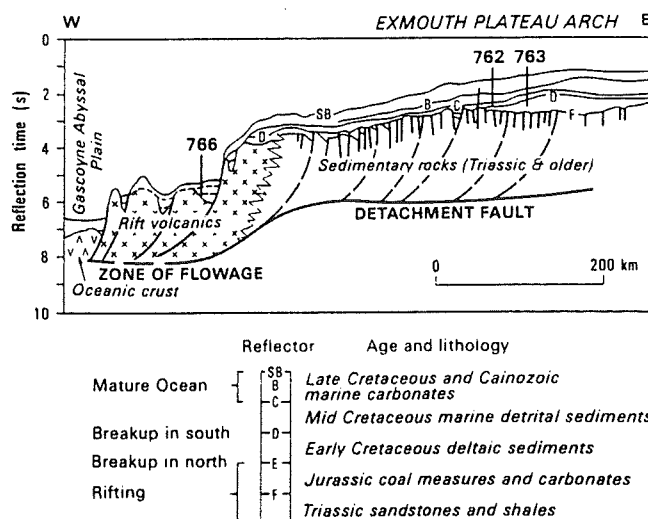


Abb. 6: Schematisches E/W-Profil vom zentralen Teil des Exmouth Plateaus zur Gascoyne Tiefseeebene. Dargestellt sind das kontinentale Basement und die überlagernden sedimentären Einheiten mit zeitlicher und tektonischer Einstufung (aus EXON *et al.* 1992).

Die an Site 762 erbohrten Sedimente wurden in sechs lithologisch unterschiedliche Abschnitte unterteilt. Die tiefste lithologische Einheit (Unit VI; 940.0-848.5 mbsf) setzt sich aus siltigen Tonsteinen und tonigen Siltsteinen zusammen, die unterkretazische Alter aufweisen (Berrias - Valangis). Als Ablagerungsraum wird der distale Bereich einer zur



Barrow Group gehörenden Deltasequenz angenommen ("*shelf-margin prodelta deposits*"). In der darauffolgenden lithologischen Einheit V (848.5-838.5 mbsf; Unteres Apt) dominieren dunkelgraue bis schwarze laminierte kalkige Tonsteine. Diese 10 m mächtige Einheit markiert den Abschluß der bis zu diesem Zeitpunkt vorherrschend terrigen beeinflussten Sedimentationsverhältnisse (HAQ *et al.* 1990). Die Ablagerung der Sedimente erfolgte unter hemipelagischen Bedingungen in einem epikontinentalen Sedimentationsraum und repräsentiert vermutlich das Einsetzen der vollmarin bathyalen Bedingungen. Unit IV (838.5-554.8 mbsf; Alb - Oberes Maastricht) wird in mehrere Untereinheiten unterteilt (Subunits IVA-E), besteht aber im wesentlichen aus verfestigten Nannofossil-Schlämmen mit wechselnden Anteilen von Ton und Foraminiferen. Der wechselnde Tonanteil in den Sedimenten ist auch für die zu beobachtende Bänderung im 5-100 cm Bereich verantwortlich. Der Ablagerungsraum ist im vollmarinen bathyal-abysalen Bereich anzusiedeln.

Der Übergang zwischen Unit IV und III ist durch die Kreide/Tertiär-Grenze markiert. Die gesamte darüber folgende känozoische Abfolge zeichnet sich durch Sedimentation in einem offenmarinen, pelagischen Ablagerungsraum aus. Kompositionelle Unterschiede zwischen den lithologischen Einheiten werden hauptsächlich durch Schwankungen in den Foraminiferen-Gehalten verursacht, die auf Verdünnungseffekte, diagenetische Veränderungen ("*preferential dissolution*"), Winnowing oder Schwankungen in der Produktivität der Foraminiferen-Population zurückgeführt werden. Unit III (554.8-265.0 mbsf; Unteres Paläozän - Mittleres Eozän) besteht aus zum Teil verfestigten, kalkigen Nannofossil-Schlämmen, wobei im oberen Teil höhere Gehalte an Foraminiferen zu beobachten sind. Die darauffolgende lithologische Einheit (Unit II, 265.0-181.5 mbsf; Oberes Eozän - Unteres Oligozän) ist eine homogene Sequenz von teilweise verfestigten Nannofossil-Schlämmen, ohne makroskopisch zu identifizierende sedimentäre Strukturen. Das Auftreten von Cherts zwischen 209.5 und 236.5 mbsf deutet bereits auf die diagenetische Umwandlung von biogenem Opal und somit auf das Einsetzen der Silikatdiagenese hin. Die jüngste Einheit schließlich (Unit I; 181.5-0 mbsf; Unteres Oligozän - Quartär) setzt sich aus unverfestigten Nannofossil-Schlämmen mit wechselnden Foraminiferen-Gehalten zusammen.

### 2.3 Japanisches Meer - Yamato-Becken - ODP-Leg 127

Die Bohrung 797 wurde während ODP-Leg 127 im Yamato-Becken des Japanischen Meeres in 2862 m Wassertiefe abgeteuft. Die oberen 500 m bestehen aus einer Abfolge von miozänen bis holozänen Sedimenten, die eine klassische Diageneseabfolge von einer Opal-A- über eine Opal-CT- bis hin zu einer Quarz-Zone enthalten. Röntgenbeugungsanalysen zeigten eine Zeolithhäufigkeit vor allem zwischen 300 und 440 m Tiefe (TADA & IJIMA 1992).

Das Back-Arc-Becken des Japanischen Meeres (Abb. 7) liegt am östlichen Rand der eurasischen Platte und wird durch eine komplex aufgebaute Randzone von der philippinischen, pazifischen und nordamerikanischen Platte abgegrenzt (JOLIVET *et al.* 1989). Im Südosten befindet sich die Subduktionszone des Nankai-Troges, die die Plattengrenze zwischen der eurasischen und philippinischen Platte markiert. Im Nordosten verzweigt sich die Grenze, wobei ein Arm in den Japan-Graben, der einen Teil der westpazifischen Subduktionszone darstellt, übergeht. Der andere Zweig erstreckt sich westlich dieses Grabens, entlang des östlichen Randes des Japanischen Meeres, und verläuft nordwärts entlang einer Zone, die sich durch ein kompressives tektonisches Regime auszeichnet, und die als initiales Stadium einer sich neu bildenden Plattengrenze interpretiert wird (TAMAKI *et al.* 1990).

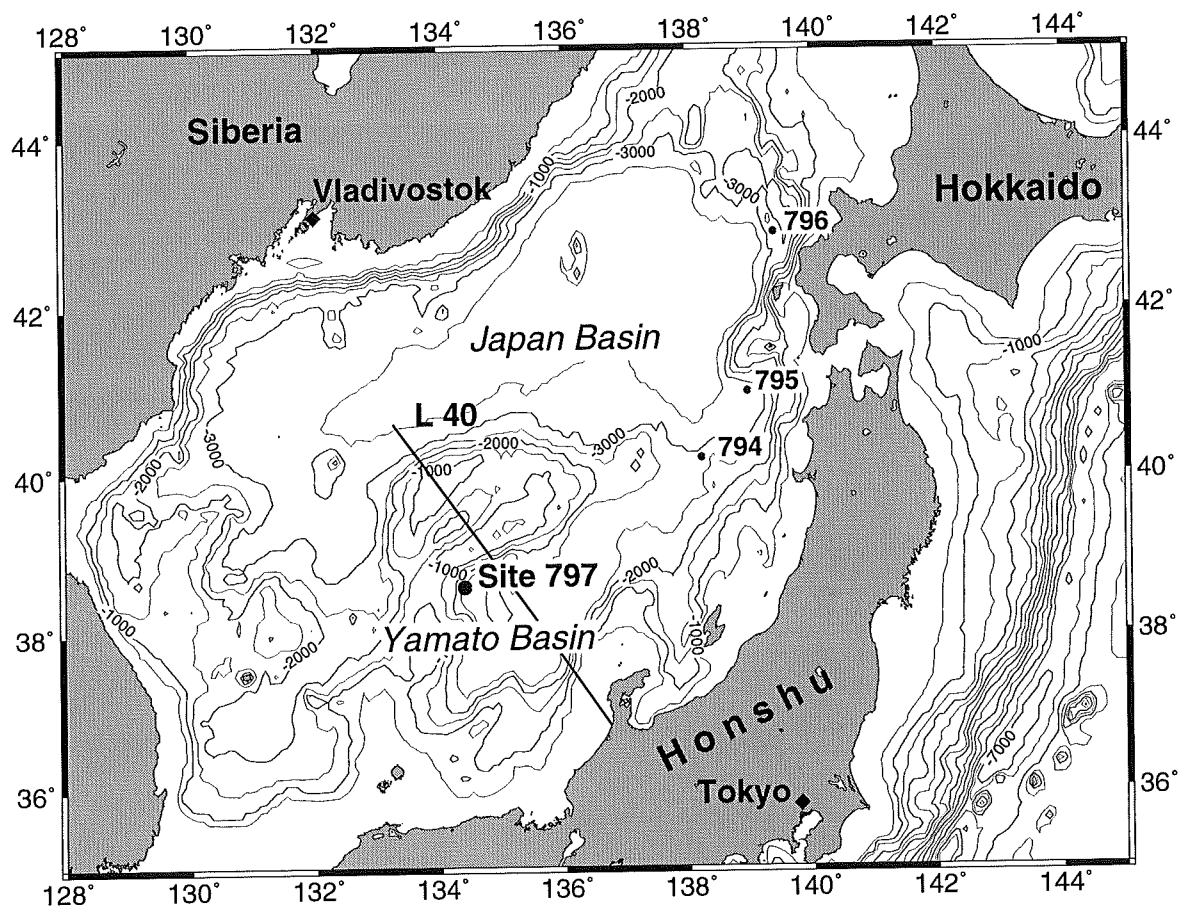


Abb. 7: Bathymetrische Karte des Japanischen Meeres mit Japan- und Yamato-Becken. Eingezeichnet ist das bearbeitete ODP-Site 797, die seismische Linie L 40, sowie die ebenfalls während ODP-Leg 127 gebohrten Sites 794, 795 und 796.

Die sedimentäre Abfolge ist durch miozäne und pliozäne hemipelagische Ablagerungen gekennzeichnet, die das akustische Basement überlagern (Abb. 8). Diese werden selbst wiederum konkordant oder diskordant von oberem Pliozän und quartären hemipelagischen und terrigenen Sedimenten bedeckt. Die Mächtigkeiten, Verteilungsmuster und Charakteristika variieren je nach den strukturellen und physiographischen Gegebenheiten

des jeweiligen Ablagerungsraumes. Die lithofazielle Entwicklung der Region kann nach TAMAKI *et al.* (1990) in fünf Phasen unterteilt werden:

- 1) Initiale Extension und Rifting (Oberes Oligozän - Unteres Miozän), verbunden mit saurem bis intermediärem Vulkanismus und Ablagerung vulkanoklastischer, nichtmariner und lakustriner Sedimente ("*Green Tuff Unit*"; IJIMA *et al.* 1988).
- 2) Weiter Sedimentation nichtmariner Vulkanoklastika (Mittel-Miozän), gefolgt von ersten Ablagerungen mariner sublittoraler und neritischer Sedimente.
- 3) Beschleunigte Beckensubsidenz (Mittleres und Oberes Miozän), bei gleichzeitiger klimatischer Abkühlung und erhöhter Primärproduktion führte zur Ablagerung von diatomeenreichen Sedimenten in einem bathyalen Ablagerungsraum. Außerdem kam es zur Extrusion submariner Basalte.
- 4) Verstärkte terrigene Beeinflussung führte zur Verdünnung der hemipelagischen diatomitischen Abfolgen (Oberstes Miozän und Unteres Pliozän). Hebung des nordöstlichen Honshu-Arcs, begleitet von explosivem saurem Vulkanismus und Absenkung des Meeresspiegels im obersten Miozän.
- 5) Aufbau und Progradierung submariner Sedimentfächer und rasche Ablagerung grobklastischer Sedimente (Oberes Pliozän - Holozän), ausgelöst durch das nun herrschende kompressive tektonische Regime in der Region. Schwankungen des Meeresspiegels beeinflussten ebenfalls die Ablagerung der Klastika. Eustatische Meeresspiegel-Tiefstände führten zu anoxischen Bodenwassermassen und stehen im Gegensatz zu den sonst gut durchmischten oxischen Bedingungen im Holozän.

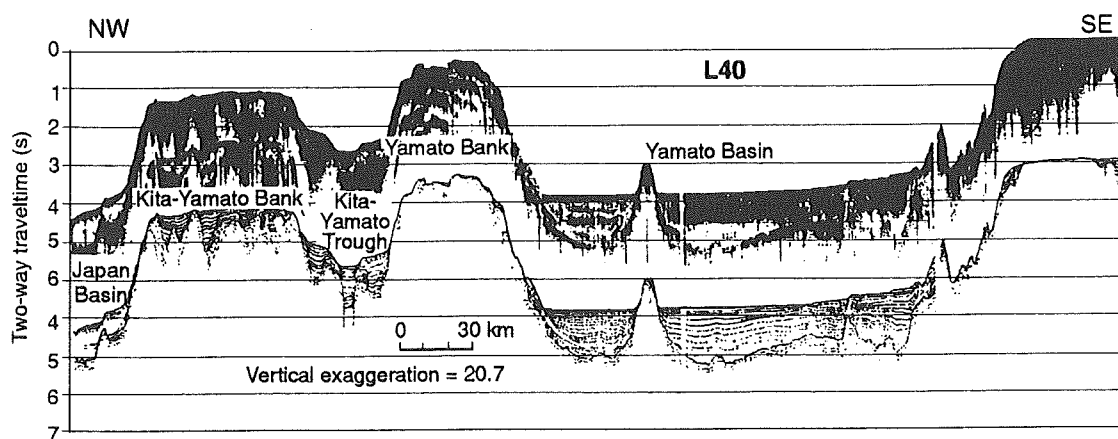


Abb. 8: Reflexionsseismisches NW/SE-Profil entlang der Linie L 40 durch das Yamato-Becken mit den seismisch ermittelten Sedimentmächtigkeiten über dem akustischen Basement (aus TAMAKI *et al.* 1990).

Die an Site 797 erbohrte sedimentäre Abfolge wird in sechs lithostratigraphische Einheiten unterteilt. Die folgende Beschreibung der Einheiten orientiert sich an der überarbeiteten Lithostratigraphie von TADA & IJIMA (1992). Die neuen Einheiten werden

daher zur Unterscheidung von der ursprünglichen Unterteilung statt mit römischen mit arabischen Ziffern bezeichnet.

Die tiefste erbohrte lithologische Einheit (Unit 6; 956-618 mbsf; Unteres Miozän) ist durch einen rhythmischen Wechsel von Sand-, Silt- und Tonsteinen gekennzeichnet. *Fining Upward*- und Bouma-Sequenzen deuten auf eine Ablagerung der Sedimente in Form von Turbiditen hin. Die darauffolgende Einheit 5 (Unit 5; 618-480 mbsf; Unteres und Mittleres Miozän) besteht aus dunklen Tonsteinen mit eingeschalteten, bis zu 20 m mächtigen tuffitischen Lagen. Die Sedimente enthalten relativ wenig diagenetisch gebildete Silikatphasen (Quarz oder Opal-CT). Der hohe Anteil von Smektit in der Tonmineralfraktion ist vermutlich auf die Umwandlung der pyroklastischen Einschaltungen zurückzuführen (TADA & IJIMA 1992).

Einheit 4 (480-327 mbsf) wird in zwei Untereinheiten (Subunits 4A und 4B) unterteilt. In Einheit 4A wechseln sich Chert-Lagen mit Si-reichen Tonsteinlagen ab, wogegen in Einheit 4B laminierte und schwach bioturbirte Si-reiche Tonsteine dominieren. Klinoptilolith und Opal-CT und im tieferen Teil auch Quarz sind typische authigene Neubildungen in Unit 4 und erreichen 20-60 Gew.% des Sediments (TADA & IJIMA 1992 und Kap. 4, diese Arbeit). Die Si-reichen Intervalle werden auf eine erhöhte Primärproduktion oder eine reduzierte Zufuhr von terrigenem Material in den vollmarinen Sedimentationsraum zurückgeführt.

Die im Hangenden folgende lithologische Einheit (Unit 3; 327-224 mbsf; Oberes Miozän und Unteres Pliozän) ist durch siltige Tonsteine mit auffälligen hell-dunkel Wechselfolgen gekennzeichnet. Die dunklen Lagen zeichnen sich hierbei durch höhere Gehalte an Pyrit und organischer Substanz und durch deutlich reduzierte Bioturbation aus. Daher werden Schwankungen im Sauerstoffgehalt des Bodenwassers von oxischen hin zu anoxischen oder euxinischen Bedingungen für diese charakteristischen hell-dunkel Wechsel verantwortlich gemacht. Die Gehalte an biogenem oder diagenetischem Opal sind in Unit 3 gering. Einheit 2 (Unit 2; 224-112.4 mbsf; Unteres und Oberes Pliozän) dagegen ist durch hohe Biogenopal-Gehalte geprägt (20-60 Gew.%). Der vollmarine Ablagerungsraum war durch erhöhte Nährstoffzufuhr (evtl. Upwelling; TAMAKI *et al.* 1990) und gut durchlüftete Bodenwassermassen gekennzeichnet. Die jüngste lithostratigraphische Einheit schließlich (Unit 1; 112.4-0 mbsf; Oberes Pliozän - Holozän) besteht aus einer Abfolge siltiger Tonsteine, in denen sich, wie schon in Unit 3 rhythmische hell-dunkel Wechsel beobachten lassen. Auch hier werden die an Pyrit und organischem Material reichen dunklen Lagen als Abbilder von anoxischen oder euxinischen Bodenwassermassen interpretiert (TADA & IJIMA 1992).

### 3. Methodik

Im Rahmen der Untersuchungen wurden zunächst mit röntgendiffraktometrischen und elektronenmikroskopischen Methoden das Auftreten und die Verteilung, sowie die Phasenbeziehungen der authigenen Silikate in den drei ausgewählten Bohrungen charakterisiert. Messungen mit der Elektronen-Mikrosonde sollten Aufschluß über die chemische Zusammensetzung der authigenen Klinoptilolithe geben. Diese Daten werden dann, durch einen Vergleich mit der Porenwasser- und Sedimentzusammensetzung, Rückschlüsse auf das diagenetische Milieu und die gegenseitige Beeinflussung dieser Parameter erlauben.

Mittels der erstmals an Klinoptilolith aus Tiefseesedimenten unternommenen Bestimmung des Sauerstoffisotopen-Fraktionierungsfaktors zwischen diesem Mineral und dem Porenwasser soll schließlich die Eignung von Klinoptilolith als Geothermometer im sedimentären Bereich untersucht werden.

#### 3.1 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der karbonatfreien Sedimente

Um einen Überblick über die Verteilung von Klinoptilolith und anderer silikatischer Minerale in den einzelnen Bohrungen zu erhalten, wurden an allen Proben röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurde das Sediment zunächst mit 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, um den organischen Kohlenstoff zu oxidieren und die Dispersion der Probe zu verbessern. Die Proben wurden dann für 24 Stunden mit 30%iger Essigsäure behandelt, um die hohen Karbonatanteile zu entfernen. Daraufhin wurde das Material dreimal mit deionisiertem Wasser aufgeschlämmt, um die löslichen Salze und Säurereste auszuwaschen, wobei nach jedem Durchgang die überstehende Flüssigkeit mittels Keramikfiltrationskerzen (Porengröße  $0.03\ \mu\text{m}$ ) abgesaugt wurde.

Nach der Homogenisierung der getrockneten Proben wurden 250 mg der Probe und 50 mg eines Korundstandards ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) eingewogen und durch zweimaliges Vermahlen unter Aceton erneut homogenisiert. Von den so aufbereiteten Proben wurden schließlich texturfreie Pulverpräparate hergestellt.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden mit einem Phillips PW 1050 Röntgendiffraktometer mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Der gemessene  $2\theta$ -Winkelbereich reichte normalerweise von  $2\text{-}40^\circ$ , wobei eine Winkelgeschwindigkeit von  $0.01^\circ/\text{sec}$  benutzt wurde. Bei unklarer Zuordnung von Röntgenreflexen wurde ein größerer Winkelbereich von  $2\text{-}70^\circ\ 2\theta$  abgefahren. Die Peakpositionen wurden auf die Position des (104)-Korundpeaks ( $3.479\ \text{\AA}$ ) korrigiert. Die Auswertung und Vermessung der Peaks erfolgte mit Hilfe der Auswerte-Software MacDiff® (PETSCHIK 1995), die eine Grafik-orientierte Diagrammbearbeitung auf Macintosh-Computern erlaubt.

Die für die Identifizierung der verschiedenen Minerale verwendeten Peakpositionen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Durch Zugabe des Korund-Internstandards konnte eine Quantifizierung des Quarzanteils anhand der Intensität des (101)-Peaks bei 3.342 Å mittels aufgestellter Eichkurven durchgeführt werden. Aufgrund des wechselnden Chemismus und der damit einhergehenden Schwankungen der kristallographischen Eigenschaften von Klinoptilolith wurde hier keine direkte Quantifizierung durchgeführt. Ein Vergleich der Intensitäten der (020)-Peaks von Klinoptilolith bei  $d = 8.90-9.05$  Å im Verhältnis zum (104)-Korund-Peak bei 3.479 Å konnte jedoch zur semiquantitativen Abschätzung der Klinoptilolith-Gehalte herangezogen werden. Auch die Intensität des (101)-Opal-CT-Peaks, der je nach Kristallinität zwischen 4.05 und 4.11 Å registriert wurde, wird im Verhältnis zum (104)-Korund-Peak dargestellt.

Tab. 2: Peakpositionen und dazugehörige Gitterebenen der identifizierten Minerale.

Mineral	Gitterebene	Gitterebenen-Abstand (Å)
Korund	(104)	3.479
Quarz	(101)	3.342
Opal-CT	(101)	4.05-4.11
Klinoptilolith	(020)	8.90-9.05
Feldspat	(002)	3.18-3.21

### 3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der diagenetischen Mineralphasen

Aufgrund der geringen Kristallgröße von authigenem Klinoptilolith (bis ca. 30 µm) und den anderen silikatischen Neubildungen wie Opal-CT (bis ca. 10 µm) und Smektit konnten Aussagen zu den Phasenbeziehungen und somit zur Bildungsabfolge der authigenen Minerale nur durch Beobachtungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) getroffen werden. Hierfür wurde das Rasterelektronenmikroskop (CamScan) des GEOMAR Forschungszentrums benutzt. Sowohl unbehandelte Sedimentproben als auch verschiedene Größenfraktionen der geschlämmten Proben wurden auf Aluminium-Probenträgern fixiert, mit Kohlenstoff bedampft und anschließend bei 15kV Beschleunigungsspannung und einem Strahlstrom von 1.5-2 mA untersucht.

Das Elektronenmikroskop ist mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDAX) ausgestattet, das bei unsicherer Zuordnung verschiedener Mineralkörner zu deren Identifikation anhand ihrer chemischen Zusammensetzung, sowie zu einer ersten, qualitativen Elementanalyse eingesetzt wurde.

Neben den petrographischen Untersuchungen an den Sedimenten wurde mit dem Elektronenmikroskop auch der Reinheitsgrad der, für die Isotopenmessungen vorgesehenen Klinoptilolith-Präparate kontrolliert, was mit lichtmikroskopischen Techniken aufgrund der

geringen Größe und der oft xenomorphen Kornformen der Klinoptilolith-Kristalle nicht zufriedenstellend durchgeführt werden konnte.

### **3.3 Geochemische Charakterisierung der untersuchten Zeolithe mittels Elektronenmikrosonden-Analysen**

Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Zeolithe wurden an insgesamt ca. 1500 Mineralkörnern (66 Einzelproben) Analysen mit der wellenlängendispersiv arbeitenden, mit vier Spektrometern ausgestatteten Elektronenstrahl-Mikrosonde (CAMECA SX 50) des GEOMAR Forschungszentrums durchgeführt. Es wurden die Gehalte an Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe und O bestimmt, wobei die Sauerstoffmessung zur Bestimmung des Wassergehaltes und zur Kontrolle der erreichten Summen herangezogen wurde (Kap. 3.3.4). Zur Korrektur der gemessenen Intensitäten wurde das Geräte-interne ZAF-Korrekturprogramm verwendet.

#### **3.3.1 Probenvorbereitung**

Für die Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurden zunächst verschiedene Korngrößenfraktionen der Sedimente als Streupräparate in ein synthetisches Harz (Buehler Resin) eingebettet. Nach dem Aushärten wurde die Oberfläche dieser Präparate abgeschliffen, bis ein Niveau erreicht wurde, in dem eine möglichst große Anzahl der zu messenden Zeolithe angeschnitten war. Dieser Vorgang erfolgte in mehreren Schritten, wobei zwischen jedem Arbeitsgang eine optische Kontrolle der Oberfläche unter dem Mikroskop erfolgte. Anschließend wurden die Probenoberflächen in mehreren Durchgängen bei abnehmender Körnung poliert, wobei für die letzten beiden Durchgänge Poliermittel mit 1 µm und 0.05 µm Körnung (Aluminiumoxid, Fa. Buehler) verwendet wurden. In einem letzten Arbeitsschritt wurden die Proben im Vakuum mit einer 10 bis 20 nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft, was zum einen der Ableitung der aufgestrahlten Elektronen, zum anderen aber auch der besseren Wärmeableitung dient.

Bei Zeolithen handelt es sich um wasserhaltige Gerüstsilikate mit einer relativ offenen Kristallstruktur. Daher werden durch den in der Mikrosonde stattfindenden Beschuß mit Elektronen und der daraus resultierenden thermischen Aktivierung der Probe Diffusionsprozesse ausgelöst, die zum Entweichen von nur schwach gebundenen Komponenten wie H<sub>2</sub>O oder Na führen können (KOEPEKE 1992). Um diesen Effekt zu minimieren, wurden die Messungen unter speziellen Geräteparametern (siehe Kap. 3.3.2) durchgeführt. Aber auch die Beschaffenheit der Probenoberfläche, sowie die Probe selbst beeinflussen die Qualität der Messung.

Im Verlauf des Meßprogrammes stellte sich heraus, daß nur dann zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden konnten, wenn die exponierte Oberfläche der einzelnen Zeolith-Kristalle eine Fläche von mindestens 10x10 µm aufwies. Andernfalls führte die thermische



Beanspruchung zu einer weitgehenden Zerstörung der Kristalle und somit zu nicht verwertbaren Ergebnissen mit zumeist geringen Gesamtsummen (< 80 Gew.%).

Die besten Analysenergebnisse wurden hier bei der Verwendung der Grobfraction (>63  $\mu\text{m}$ ) erreicht. In dieser Korngrößenfraction treten häufig diagenetische Aggregate auf, die aus einer Vielzahl von Zeolith-Kristallen bestehen. Diese weisen neben einer genügend großen Meßfläche auch eine ausreichende Schichtdicke der Minerale auf. Versuche mit kleineren Kornfraktionen (z.B. 4-63  $\mu\text{m}$ ) oder mit durch Schweretrennung angereicherten Präparaten zeigten unbefriedigende Resultate, da in solchen Präparaten die Zeolithe als zumeist relativ kleine Einzelkristalle (typisch 15x5x3  $\mu\text{m}$ ) vorlagen, bei denen es während der Messung oft zur vollständigen thermischen Zersetzung kam.

Die Qualität der Probenoberfläche war für die Messung insofern entscheidend, da Stufen oder geneigte Probenoberflächen zu einer Intensitätsverminderung, vor allem bei leichten Elementen wie Na oder O führen (NASH 1992), die ohnehin schon stärker von auftretenden Diffusionsprozessen beeinflußt werden. Daher wurde die Rauigkeit der Probenoberfläche nach jedem Polierdurchgang unter dem Mikroskop überprüft, und darauf geachtet, daß die Probe absolut senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl in den Probenträger eingebaut wurde.

### 3.3.2 Meßbedingungen für Elektronenmikrosonden-Analysen an Zeolithen

Bei der Messung von wasserhaltigen Gläsern oder Silikaten kann es aufgrund des Elektronenbeschusses und der daraus resultierenden Erwärmung der Probe zu Diffusionsprozessen kommen, die vor allem das in der Struktur enthaltene Wasser und leichte Elemente wie Na und K betreffen ("Lineweaver-Effekt"; LINEWEAVER 1962, HUNT & HILL 1993). Bei Zeolith-Analysen entstehen dadurch Konzentrationsverluste der leicht mobilisierbaren Alkali-Elemente, insbesondere des Na. Infolge der Kompensation der Alkali-Verluste durch die gleichbleibende, stöchiometrische Berechnungsmethode würden dann die prozentual dominierenden Si-Gehalte erhöht werden (HUNT & HILL 1993).

Um die Volatilisierung gering zu halten, ist es daher notwendig, die Meßbedingungen gegenüber herkömmlichen Messungen, z.B. an Feldspäten oder Karbonaten, zu optimieren. Für die Elementbestimmungen an den Zeolithen stellten sich folgende Geräteparameter als am besten geeignet heraus:

Anregungsspannung	: 15 kV
Strahlstrom	: 6 nA
Zählzeit	: Peak 20 sec; Untergrund je 10 sec
Strahldurchmesser	: Messung im Rastermodus bei 25.000facher Vergrößerung $\cong 4.5 \times 3 \mu\text{m}$ Meßfläche

Entscheidend für die Qualität der Analyse sind vor allem Strahlstrom und Strahldurchmesser, bzw. die Größe der Meßfläche. Neben der hier gewählten Option der Messung im Rastermodus kann zur Verringerung der Probenerwärmung der Elektronenstrahl auch defokussiert oder die Probe während der Messung unter dem Strahl

bewegt werden (NIELSEN & SIGURDSSON 1981, NASH 1992). Eine automatische Bewegung der Probe während des Meßvorgangs war mit der zur Verfügung stehenden Version der CAMECA Mikrosonde nicht möglich, so daß der Rastermodus im Vergleich zu einer Defokussierung des Elektronenstrahls, bei der es zu Inhomogenitäten in der Energieverteilung kommen kann (pers. Mitteil. J. FREITAG) sich als die geeignetste Lösung anbot.

Zur Abschätzung der unter diesen Bedingungen im Anregungsbereich der Probe auftretenden maximalen Temperaturerhöhung  $\delta T$  kann nach KOEPKE (1992) die Formel von CASTAING (1951) herangezogen werden:

$$\delta T = 4.8 \cdot V_0 \cdot i \cdot k^{-1} \cdot d^{-1}$$

mit  $V_0$  : Anregungsenergie (kV)  
 $i$  : Strahlstrom ( $\mu A$ )  
 $k$  : thermische Leitfähigkeit ( $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$ )  
 $d$  : Durchmesser des Anregungsbereiches ( $\mu m$ )

Der in die Formel eingehende Parameter  $k$ , also die thermische Leitfähigkeit, erwieß sich hierbei als Unsicherheitsfaktor. Im Gegensatz zu vielen Werkstoffen oder gängigen Mineralen wie Quarz, Calcit oder Feldspäten fanden sich in der Literatur keine Daten zur thermischen Leitfähigkeit von Klinoptilolith, so daß hier nur mit Näherungswerten gerechnet werden konnte. Geht man von einer thermischen Leitfähigkeit für Klinoptilolith zwischen 0.01 ("typisches Glas"; KOEPKE, 1992) und 0.006  $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$  (Wasser) aus, so ergibt sich bei einem Strahldurchmesser von 1  $\mu m$  eine Temperaturerhöhung  $\delta T$  von 45 bis 72 K.

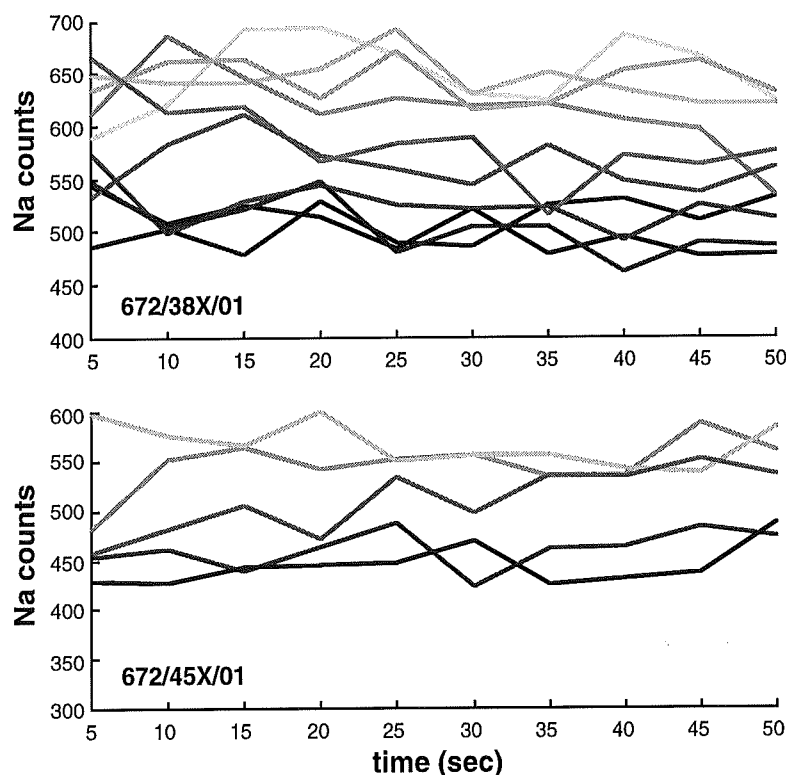


Abb. 9: Veränderung der Na-Zählraten während eines Meßzeitraums von 50 Sekunden. Die Messungen wurden an insgesamt 15 Klinoptilolith-Kristallen durchgeführt. (Proben 672/38X/01 und 672/45X/01).

Um zu testen, ob es hierbei schon zu einer Mobilisierung von Na kommen kann, wurde an 15 Klinoptilolith-Kristallen die Zählrate für Na über einen Zeitraum von 50 Sekunden in 5-sec Intervallen dokumentiert. Im Falle einer deutlichen Abnahme der Zählraten hätte somit eine Korrektur der Na-Gehalte hin zu den tatsächlichen Werten durchgeführt werden können (NIELSEN & SIGURDSSON 1981).

Abbildung 9 zeigt jedoch, daß es während des gesamten Beobachtungszeitraums von 50 Sekunden zu keiner signifikanten Abnahme der Na-Zählraten kam. Da die Zählzeit während der tatsächlichen Messungen für jedes Element nur 20 Sekunden betrug und Na zusammen mit O, Si und Al immer im ersten Meßzyklus bestimmt wurde, ist ein systematischer Fehler bei der Na-Bestimmung auszuschließen.

### 3.3.3 Standardmessungen

Folgende Standards wurden für die Analysen an Klinoptilolith verwendet, vor jedem Meßdurchgang überprüft und gegebenenfalls neu kalibriert:

O, Si, Al : Albit  
 Na, K : KN18 (rhyolithisches Glas)  
 Ca : Plagioklas  
 Mg : jdf-d2 (MORB-Glas)  
 Ba : Baryt  
 Sr : Coelestin  
 Fe : SC-Olivin (San Carlos Olivin)

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analysen in dem sich über mehrere Monate erstreckenden Meßzeitraum zu kontrollieren, wurden an jedem Meßtag zu Beginn und am Ende der Messungen zwei Referenzproben (KN18 und der Albitstandard) gemessen. Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind, mit ihrer jeweiligen Standardabweichung, in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3: Gegenüberstellung der Elementbestimmungen der Standards KN18 (Na, K) und Albit (Si, Al, O) mit den vor und nach jedem Meßtag durchgeführten Kontrollmessungen auf diesen Standards. Hervorgehoben sind die Elemente, für die Albit und KN18 als Standards benutzt wurden.

Probe Bearbeiter Anzahl	KN18 METRICH (1992) ?	KN18 diese Arbeit 24	Albit AMELIA COOP. ?	Albit diese Arbeit 24
<b>Si</b>	34.84	35.12±0.19	<b>32.10</b>	<b>32.09±0.33</b>
<b>Al</b>	5.58	5.55±0.08	<b>10.32</b>	<b>10.35±0.14</b>
<b>Na</b>	<b>4.21</b>	<b>3.92±0.19</b>	8.71	9.30±0.51
<b>K</b>	<b>3.64</b>	<b>3.68±0.09</b>	0.11	0.15±0.02
Ca	0.11	0.11±0.07	-	0.17±0.05
Mg	-	0.01±0.01	-	-
Ba	-	0.06±0.03	-	0.05±0.03
Fe (tot.)	2.68	2.73±0.14	-	0.03±0.02
<b>O</b>	47.82	46.97±0.71	<b>48.76</b>	<b>48.52±0.57</b>
Cl	0.37	n.d.	-	-
F	0.64	n.d.	-	-
Total	99.98	98.13±0.95	100.00	100.61±0.77

Die Kontrollmessungen zeigen, daß die auf diesen Standards kalibrierten Elemente Na, K (KN18), Si, Al und O (Albit) gut reproduzierbar sind. Die angegebenen Elementgehalte der Standardproben liegen mit Ausnahme von Na innerhalb des durch  $1\sigma$  angegebenen Konfidenzintervalles der Kontrollmessungen. Die gemessenen Na-Gehalte von KN18 liegen innerhalb von  $2\sigma$  und schwanken während des Meßzeitraums zwischen 3.70 und 4.37 Gew.%. Die systematisch etwas zu niedrigen Na-Werte können auf die geringe Anregungsenergie von 6 nA zurückgeführt werden, die jedoch bei den Zeolith-Analysen die besten Ergebnisse zeigte.

### 3.3.4 Sauerstoffbestimmung

Bei der Analyse von wasserhaltigen Mineralen ist die direkte Bestimmung des Sauerstoffgehaltes ein wichtiges Hilfsmittel, um genauere Aussagen über den Wassergehalt der analysierten Substanz machen zu können. Zum anderen kann mit dieser Methode auch die Qualität der Messung anhand der Gesamtsumme kontrolliert werden (NASH 1992, DEVINE *et al.* 1995). Bisher wurde bei der Bestimmung des H<sub>2</sub>O-Gehaltes wasserhaltiger Minerale zumeist die Differenz zwischen den erhaltenen, oft niedrigen Gesamtsummen und 100 % herangezogen. Da jedoch besonders bei solchen Mineralen aufgrund von Diffusionsprozessen nicht nur des Wassers (siehe oben) selten Gesamtsummen von 100 % erreicht werden, waren diese Analysen mit einem großen Unsicherheitsfaktor behaftet (HUNT & HILL 1993, DEVINE *et al.* 1995). Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehaltes mittels Mikrosondenmessungen ermöglichte somit wesentlich genauere Aussagen zu H<sub>2</sub>O-Gehalt und Qualität der Messungen.

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz des stöchiometrisch den anderen Elementen (Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe) zugeordneten und dem insgesamt gemessenen Sauerstoff errechnet. Hierbei wurde davon ausgegangen, daß alle im Mineral vorhandenen Elemente mit ihren korrekten Valenzen erfaßt wurden (NASH 1992). Die Reproduzierbarkeit der mit dem Albitstandard kalibrierten Sauerstoffmessung beträgt 1.2 % ( $48.52 \pm 0.57$  Gew.% O; Tab. 3) und liegt damit im Bereich von der des Si (1.0 %;  $32.09 \pm 0.33$  Gew.% Si).

Die untere Grenze der Gesamtsumme der Oxyde (einschließlich H<sub>2</sub>O) für noch akzeptierbare Analysen betrug 95 Gew.%. Die Summen der akzeptierten Analysen bewegten sich zumeist um 98 Gew.%. Die auftretenden Differenzen zu 100 % dürften vor allem einem Wasserverlust der Zeolithe im Vakuum der Probenkammer zuzuschreiben sein, da Klinoptilolith im Vakuum schon bei Zimmertemperatur bis zu 50 % des in der Kristallstruktur enthaltenen Wassers verlieren kann (FENG & SAVIN 1991). Bei einem durchschnittlichen Wassergehalt der gemessenen Klinoptilolithe von 8-14 % würde ein 50%iger Wasserverlust gut mit ca. 5 % geringeren Gesamtsummen übereinstimmen. Geringere Gesamtsummen als 95 Gew.% waren zumeist auf eine zu geringe exponierte Probenoberfläche oder -dicke und die daraus resultierende thermische Zersetzung der

Kristalle zurückzuführen. Diese Ergebnisse wurden in der weiteren Betrachtung nicht berücksichtigt.

### 3.3.5 Fehlerbetrachtung: Balance Error E

Eine weitere Methode, um die Qualität einer Analyse zu überprüfen, ist die Bestimmung der Ladungsbilanz innerhalb der Mineralformel ("*balance error*": E). Für Klinoptilolith berechnet sich nach GOTTARDI & GALLI (1985) dieser Wert aus:

$$E [\%] = \frac{(Al + Fe) - (Na + K) - 2(Ca + Mg + Sr + Ba)}{(Na + K) + 2(Ca + Mg + Sr + Ba)} \cdot 100$$

E = 0 entspräche einer "perfekten" Analyse, wogegen positive Werte für E einen Überschuß an 3-wertigen Kationen ( $Al^{3+}$  und  $Fe^{3+}$ ), negative Werte einen Überschuß an 1- und 2-wertigen Kationen ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) anzeigen würden. Nach GOTTARDI & GALLI (1985) sollten nur Analysen mit einem Fehler von  $E < 10 \%$  in eine weitere Betrachtung miteinbezogen werden. In der vorliegenden Arbeit erfüllten 718 Analysen sowohl diese Anforderung als auch den oben diskutierten Anspruch an eine Gesamtsumme von  $> 95 \%$ .

## 3.4 $\delta^{18}O$ -Bestimmungen des Gerüstsauerstoffs von Klinoptilolith

Die Messungen des Sauerstoffisotopen-Verhältnisses an den untersuchten Klinoptilolithen sollten zum einen dazu beitragen einen verlässlichen Fraktionierungsfaktor Klinoptilolith - Porenwasser zu bestimmen, zum anderen sollte die Frage geklärt werden, ob sich Klinoptilolith als Isotopenthermometer im niedrigtemperierten sedimentären Bereich eignet.

### 3.4.1 Probenaufbereitung

Da für eine verlässliche  $\delta^{18}O$ -Bestimmung die Reinheit der Probe von besonderer Bedeutung ist, mußte die Abtrennung und Anreicherung der Klinoptilolith-Fraktion in mehreren Schritten erfolgen. Abbildung 10 gibt einen Überblick über die einzelnen Bearbeitungsschritte.

Bisherige Untersuchungen zur Sauerstoffisotopen-Fraktionierung von Klinoptilolith waren ausschließlich an nichtmarinen Sedimenten mit hydrothermal gebildeten oder durch die Umwandlung von vulkanogenem Material entstandenen Zeolithen durchgeführt worden (KARLSSON 1988; KARLSSON & CLAYTON 1990a,b; FENG & SAVIN 1991). Diese Sedimente weisen bereits *a priori* einen hohen Anteil relativ großer Klinoptilolith-Kristalle auf, so daß die Gewinnung reiner Klinoptilolith-Proben kein Problem darstellte. Bei dem hier vorliegenden Untersuchungsmaterial handelt es sich jedoch um diagenetisch in marinen Sedimenten gebildeten Klinoptilolith, der sowohl wesentlich kleinere Kristallgrößen (10-30  $\mu m$  Länge) aufweist, als auch in geringeren Konzentrationen (um 5 Gew.%) im Sediment auftritt. Hinzu kommt, daß Klinoptilolith, wie alle Zeolithe aufgrund seiner Kristallstruktur

(Ionenaustauschbarkeit, Position der O-Atome an den Wänden der Kanalstruktur; z.B. KARLSSON & CLAYTON 1990b) sehr empfindlich auf einige der gängigen sedimentologischen Aufbereitungsverfahren, wie z.B. Behandlung mit Säuren und Oxidationsmitteln reagiert.

Die Aufbereitung folgte im wesentlichen der Methode von MING & DIXON (1987b), wobei auf eine Säurebehandlung des Materials völlig verzichtet wurde, um eine mögliche Veränderung des Isotopensignals zu vermeiden. Nach der Separation der Fraktion 4-63  $\mu\text{m}$  wurde eine Schwereretrennung bei einer Dichte von  $2.28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  durchgeführt, um Quarz, Feldspäte, Karbonate und Schwerminerale abzutrennen (Abb. 10).

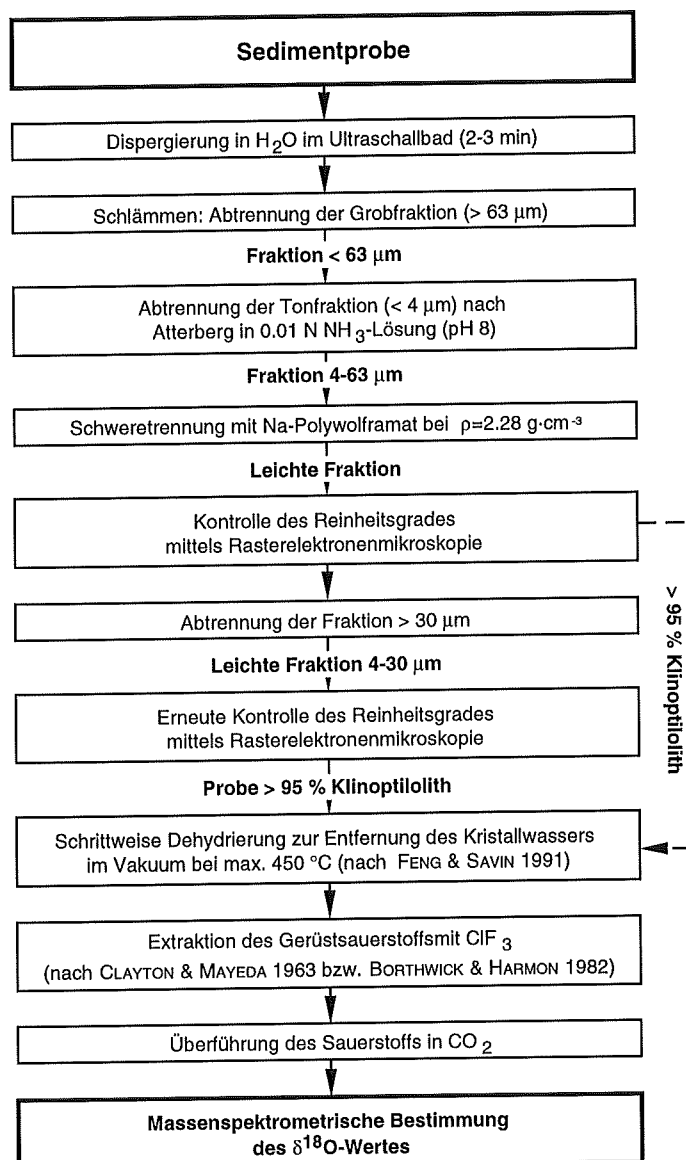


Abb. 10: Schematische Darstellung der Probenaufbereitung für die  $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen an Klinoptilolith.

Die Kontrolle des Anreicherungsgrades erfolgte dann unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Vorhandene Verunreinigungen lagen zumeist in Form von Mineralaggregaten vor, die Tonminerale, Karbonat oder Opal-CT enthielten. Betrug die Menge der Verunreinigungen mehr als 5 %, so wurden diese Aggregate, die zumeist in

einem Korngrößenbereich von  $> 30 \mu\text{m}$  lagen, durch erneute Korngrößenfraktionierung abgetrennt. Die so erhaltenen Präparate wurden dann wieder unter dem REM kontrolliert. Betrug die Summe der Verunreinigungen immer noch mehr als 5 %, wurde die Probe für die Isotopenanalyse verworfen.

### 3.4.2 Dehydrierung

Nachdem eine zufriedenstellende Probenreinheit erreicht war, erfolgte die unmittelbare Vorbereitung zur Messung des Isotopensignals des silikatisch gebundenen Sauerstoffes. Hierbei mußte zunächst das in den Kristallen gebundene Wasser entfernt werden, da dessen Isotopensignatur sich rasch auf die jeweils herrschenden Umgebungsbedingungen einstellt und somit keine Aussagen zu den Bildungsbedingungen der Zeolithe zuläßt (KARLSSON 1988). Bei einer Messung von nicht dehydrierten Kristallen würde sich der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert somit, als Mischsignal, aus dem aktuellen Isotopenwert des Kristallwassers ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) und dem des Gerüstsauerstoffes ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ ) zusammensetzen.

Die Dehydrierung mußte außerhalb der für die Extraktion des Gerüstsauerstoffs benutzten Fluorierungslinie erfolgen, da die Innenwände der Ni-Reaktoren mit extrem hygroskopischen Fluor-Verbindungen belegt sind, die das freiwerdende Wasser sofort aufnehmen würden (YAPP 1987).

Da das in der Kristallstruktur gebundene Wasser bei Raumtemperatur nicht vollständig entfernt werden kann (KARLSSON 1988), mußten die Proben bei erhöhter Temperatur in einer heizbaren Vakuumkammer dehydriert werden. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus und der notwendigen Dehydrierungs-Temperaturen für verschiedene Zeolithe findet sich bei KARLSSON (1988) und FENG & SAVIN (1991).

Das hier beschriebene Verfahren folgt im wesentlichen der Methode von FENG & SAVIN (1991). Zunächst wurde die Probe für 12-14 Stunden bei Raumtemperatur in der Vakuumkammer dehydriert. Klinoptilolith verliert hierbei ca. 50 % des Kristallwassers (KARLSSON 1988). Anschließend wurde die Probe schrittweise in 50°C-Intervallen bis zu einer Endtemperatur von 450 °C aufgeheizt, wobei die Temperatur für jeweils 1 Stunde konstant gehalten wurde, um das restliche in der Struktur gebundene Wasser zu entfernen. Ziel dieses schrittweisen Vorgehens war es, so viel Wasser wie möglich bei möglichst niedrigen Temperaturen zu entfernen, da eventuell auftretende Fraktionierungseffekte bei hohen Temperaturen am größten sein dürften (FENG & SAVIN 1991). Die Proben wurden bis zur anschließenden Extraktion des Gerüstsauerstoffs in der Vakuumkammer belassen, um eine eventuelle Rehydrierung auszuschließen.

### 3.4.3 Extraktion des Gerüstsauerstoffs und $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung

Nach der Dehydrierung wurden die Proben unter feuchtigkeitsfreier Atmosphäre (dry box) in Argon-gefüllte Ni-Reaktoren überführt. Die evakuierten Reaktoren wurden anschließend für 2 Stunden bei 150 °C geheizt, um eventuell vorhandene Restfeuchte zu



entfernen. Anschließend erfolgte die Extraktion des silikatisch gebundenen Sauerstoffs durch 12-stündige Fluorierung mit  $\text{ClF}_3$  bei 600 °C (nach CLAYTON & MAYEDA 1963, bzw. BORTHWICK & HARMON 1982). Der freigesetzte Sauerstoff wurde dann quantitativ zu  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau der Extraktionslinie.

Das  $\text{CO}_2$  wurde in Glasröhrchen überfrozen und das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis an einem *Finnigan* MAT 251 Massenspektrometer bestimmt. Da in der Extraktionslinie  $\text{ClF}_3$  in ca. siebenfachem Überschuß zugegeben wurde, ist sichergestellt, daß der gesamte Gerüstsaurestoff der Zeolithe extrahiert wurde. Alle Isotopenwerte werden in Form der üblichen  $\delta$ -Notation und in Promille (‰), bezogen auf "Standard Mean Ocean Water" (SMOW) dargestellt.

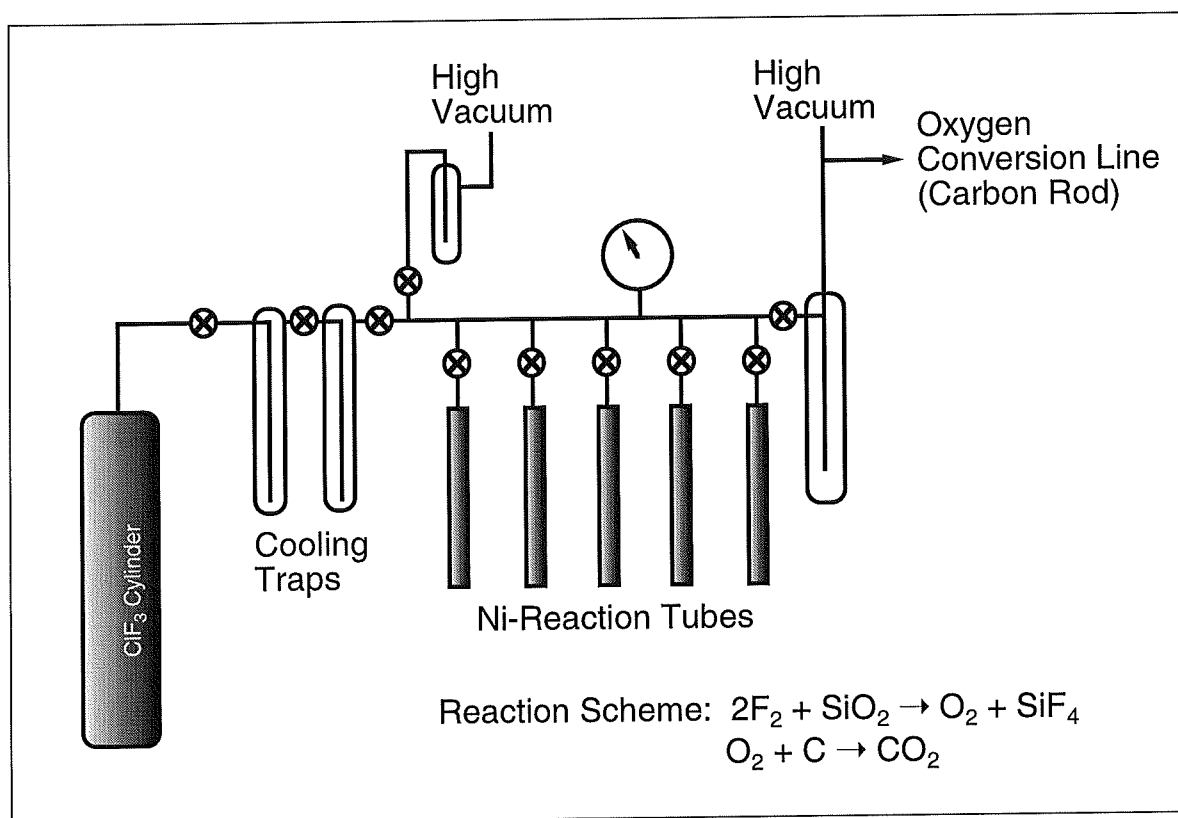


Abb. 11: Schematische Darstellung der Extraktionslinie für die  $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung an Silikaten.

#### 3.4.4 Progressive Fluorierung

Eine andere Möglichkeit um das Sauerstoffisotopen-Verhältnis in wasserhaltigen Silikaten zu bestimmen ist die Methode der progressiven Fluorierung. Sie beruht darauf, daß die schwächer gebundenen Sauerstoff-Atome des Kristallwasser leichter mit Fluorierungsmitteln wie  $\text{F}_2$ ,  $\text{BrF}_5$  oder  $\text{ClF}_3$  reagieren als der stärker gebundene Sauerstoff in der Silikatstruktur. Da die  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte in Zeolithen wesentlich niedriger sind als die  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Werte, ist damit zu rechnen, daß die zunächst gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte relativ niedrig sind und vor allem das Isotopenverhältnis des Wassers widerspiegeln. In den darauffolgenden Reaktionsschritten

sollten die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zunehmend schwerer werden, bis sich schließlich ein Plateauwert einstellt, der dann dem Sauerstoffisotopen-Verhältnis des Gerüstsauerstoffes entsprechen sollte. Diese Methode wurde für wasserhaltige Silikate bereits erfolgreich angewendet (THORLEIFSON 1984; SCHMIDT *et al.* in rev.), jedoch zeigten sich bei der Messung von komplizierter aufgebauten Gerüstsilikaten wie Zeolithen Probleme vor allem hinsichtlich unvollständig ablaufender Reaktionen (HAIMSON & KNAUTH 1983). Auch bei einer von KARLSSON (1988) untersuchten Analcim-Probe stellten sich keine befriedigenden Resultate ein. Bei der progressiven Fluorierung der hydratisierten Probe war kein Plateauwert zu beobachten, was darauf hindeutet, daß das Kristallwasser während der ersten Reaktionsschritte nicht vollständig reagiert hatte. Daher findet diese Methode auch in der vorliegenden Arbeit keine Anwendung, sondern das Sauerstoffisotopen-Verhältnis wurde nur an dehydrierten Proben nach der Methode von CLAYTON & MAYEDA (1963) bestimmt.

#### 3.4.5 Fehlerbetrachtung: Genauigkeit und Richtigkeit der Messungen

Fehler in der Bestimmung des  $\delta^{18}\text{O}$ -Signals an Zeolithen können aus einem oder mehreren der folgenden Gründe entstehen:

- Verunreinigung der Probe durch andere Silikate, wie z.B. durch Tonminerale, Biogenopal oder Opal-CT
- Isotopenfraktionierung zwischen Gerüstsauerstoff und Kristallwasser während der Dehydrierung
- Unvollständige Extraktion des Gerüstsauerstoffs während der Fluorierung

#### Genauigkeit

Nach KARLSSON (1988) kann mit der  $\text{BrF}_5$ -Extraktionsmethode das Sauerstoffisotopen-Verhältnis für dehydrierten Klinoptilolith mit einer Genauigkeit reproduziert werden, die der des Quarz-Standards NBS-28 ( $9.00 \pm 0.20 \text{ ‰ } 1\sigma$ ) entspricht. Zur Überprüfung, ob diese Angabe auch für die hier verwendete  $\text{ClF}_3$ -Linie gültig ist, wurden während zwei Jahren insgesamt 108 Sauerstoffisotopen-Bestimmungen an NBS-28 sowie einem WAC-Standard (*West Australian Chert*) durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben einen Mittelwert von  $9.2 \pm 0.2 \text{ ‰ } 1\sigma$  für NBS-28 ( $n = 11$ ) und  $19.1 \pm 0.3 \text{ ‰}$  für WAC ( $n = 97$ ). Darüber hinaus wurden an mehreren Klinoptilolith-Proben Doppelbestimmungen des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Daraus geht hervor, daß die Reproduzierbarkeit der  $\text{ClF}_3$ -Technik für Klinoptilolith bei ca.  $0.20 \text{ ‰}$  liegt und somit gut mit den Ergebnissen von KARLSSON (1988) und KARLSSON & CLAYTON (1990b) für die Extraktion mit  $\text{BrF}_5$  übereinstimmt.

Tab. 4: Reproduzierbarkeit der Sauerstoffisotopen-Messungen an Klinoptilolith. Die Standardabweichung gibt hier ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Analysen in der Extraktionslinie an, da alle anderen Parameter gleich geblieben waren.

Probe	672/48X/01/50-52	762/11X/01/96-98	797/46X/01/96-98
Durchgang #1 (‰)	30.5	31.8	23.6
Durchgang #2 (‰)	30.8	32.0	24.0
Mittelwert (‰) $\pm 1\sigma$	30.65 $\pm$ 0.15	31.9 $\pm$ 0.10	23.8 $\pm$ 0.20

### Richtigkeit der Messungen

Wie schon in Kap. 3.4.2 erwähnt, ist der Sauerstoff in der Gerüststruktur von Zeolithen auf zwei verschiedene Positionen (Kristallwasser und SiO<sub>2</sub>-Gerüst) verteilt. Da aber nur das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der Silikatstruktur Aussagen zu den Bildungsbedingungen dieser Minerale zuläßt, ist es wichtig das Kristallwasser vor der  $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung vollständig zu entfernen. Da jedoch Kristallwasser und Gerüstsauerstoff sehr verschiedene  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  : ca. -7 ‰ gegenüber  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$  : ca. +30 ‰), kann es während der Dehydrierung der Proben zu einer Isotopenfraktionierung zwischen Gerüstsauerstoff und Kristallwasser kommen (FENG & SAVIN 1991).

Um nun zu untersuchen, ob auch bei den hier bearbeiteten Proben solche Fraktionierungseffekte auftreten können, wurde an sechs Zeolithproben ein Austauschexperiment durchgeführt. Hierbei wurde das Kristallwasser durch Wasser mit einer bekannten isotopischen Zusammensetzung von -17 ‰ ersetzt. Die Proben wurden in der Vakuumkammer, wie in Kap. 3.4.2 beschrieben, bis zu einer Endtemperatur von 250°C dehydriert. Bei dieser Temperatur kann nach FENG & SAVIN (1991) der größte Teil des Kristallwassers entfernt werden. Nachdem die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurde die Verbindung zum Wasserreservoir ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$  : ca. -7‰ bzw.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasserdampf}}$  : -17‰) hergestellt. Die Temperatur, die bei den Experimenten bei 21°C konstant gehalten wurde, bestimmt hierbei sowohl den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wasserdampfes, als auch den Druck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (ca. 21 torr). Die Zeolithe wurden für 12 Stunden in der Wasserdampf-Atmosphäre belassen, was zur völligen Rehydrierung führte. Anschließend erfolgte die schrittweise Dehydrierung der Proben bis zu einer Endtemperatur von 450°C. Die Ergebnisse dieses Austauschexperimentes sind in Kap. 7.3 dargestellt.

### 3.5 Ergänzende Untersuchungen: Barium- und Aluminiumbestimmung

Zusätzlich zu den bereits aus der Literatur bekannten Daten wurden an den Sedimenten von Site 797B eigene Ba- und Al-Bestimmungen durchgeführt, um vor allem in dem Zeolith-

führenden Intervall genauere Aussagen zu der Beziehung zwischen Mineral- und Gesamtsediment-Chemismus machen zu können.

Die Gehalte an Barium und Aluminium im Sediment wurden an Aufschlußlösungen mit einer ICP-AES 6000 (Perkin-Elmer) am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel gemessen. Eine ausführliche Beschreibung des Säureaufschlusses, der mit Salpetersäure, Flußsäure und Perchlorsäure durchgeführt wurde, findet sich bei NÜRNBERG (1995). Bei der Messung an der ICP-AES wurde Argon als Kühl- und Plasmagas verwendet. Die Wellenlänge für Ba beträgt 455.4 nm und für Aluminium 396.2 nm.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Analysen wurden pro Meßdurchgang zusätzlich eine Standardreferenzprobe (MAG-1) und eine Blindprobe analysiert. Für den MAG-1 Standard geben MANHEIM *et al.* (1976) einen Ba-Gehalt von  $493 \pm 70$  ppm und einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 16.44 % an. Die gemessenen Ba-Werte liegen bei  $471 \pm 26$  ppm und die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte bei  $15.64 \pm 0.73$  %. Diese Resultate zeigen, daß Ba sich mittels Säureaufschluß und ICP-AES-Messungen im Rahmen der Standardabweichung erfassen läßt. Eine ausführliche Diskussion über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der hier angewendeten Methode findet sich bei NÜRNBERG (1995).

#### 4. Verteilung und Genese authigener Mineralphasen in den untersuchten Bohrungen

An allen Proben wurden röntgendiffraktometrische Analysen der karbonatfreien Fraktion, sowie Untersuchungen verschiedener Sedimentfraktionen ( $>63\ \mu\text{m}$ ,  $<63\ \mu\text{m}$ , Gesamtsediment und karbonatfreie Fraktion) mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Ziel der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen war es, einen Überblick über die Verteilung und Häufigkeit der authigenen Silikate (Zeolithe, Opal-CT und Quarz) in den Bohrungen zu erhalten. Zur semiquantitativen Abschätzung der Klinoptilolith- und Opal-CT-Gehalte wurde das Verhältnis der Peak-Höhen dieser Minerale relativ zum Korund-Peak benutzt und gegen die Tiefe dargestellt (Abb. 12, 14, 17). Die Arbeit am Rasterelektronenmikroskop sollte vor allem dazu dienen, die Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen diagenetischen Mineralen und somit deren Bildungsabfolge zu klären.

##### 4.1 Barbados Subduktionszone - Site 672

Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an Site 672 sind im Anhang (Tab. A 1) und Abb. 12 zusammengefaßt. Der Quarzgehalt der karbonatfreien Fraktion liegt durchschnittlich bei 12 Gew.% mit Maximalgehalten von 80% in der lithologischen Einheit IV. Die rasterelektronenmikroskopische Analyse belegt, daß es sich ausschließlich um detritischen Quarz handelt. Die erhöhten Quarzgehalte in Einheit IV spiegeln den erhöhten Eintrag von terrigenem Quarz durch Turbidite wider (vgl. Kap. 2.1) und sind kein Diageneseprodukt.

Opal-CT tritt in Bohrung 672 ab einer Tiefe von 369 mbsf (Probe 672/40X/06/70-72) bis zur Basis des untersuchten Intervalls auf. Das Einsetzen der Opal-A/CT-Transformation fällt mit der Grenze zwischen Mittlerem und Oberem Eozän zusammen (CLARK 1990). Eine Opal-A/Opal-CT-Grenze ist in diesem Profil jedoch nicht scharf ausgebildet, sondern es zeigt sich ein eher kontinuierlicher Übergang, der durch eine allmähliche Zunahme der Peak-Intensitäten in den ersten 5-6 Proben dieser Zone gekennzeichnet ist (Abb. 12). Das Maximum der Opal-CT-Mineralisation liegt zwischen 450 und 490 mbsf im tieferen Teil der Bohrung.

Die sedimentphysikalischen Eigenschaften wie Porosität oder Dichte zeigen im Übergangsbereich zwischen Opal-A und Opal-CT keine auffälligen Variationen (MASCLE *et al.* 1989). Lediglich die Kompressionswellen-Geschwindigkeit variiert im Bereich von 370 mbsf zwischen 1.65 und 1.85 km/s (MASCLE *et al.* 1989). Dies ist jedoch der Grund für die Ausbildung eines seismischen Reflektors in dieser Tiefe, der die Obergrenze der seismischen Einheit D in 370 mbsf bildet (Abb. 13) und beinahe exakt mit dem ersten Auftreten von Opal-CT in Site 672 übereinstimmt. Da solche Reflektoren oft den Verlauf von diagenetischen Fronten kennzeichnen (THEIN & VON RAD 1987, BOHRMANN

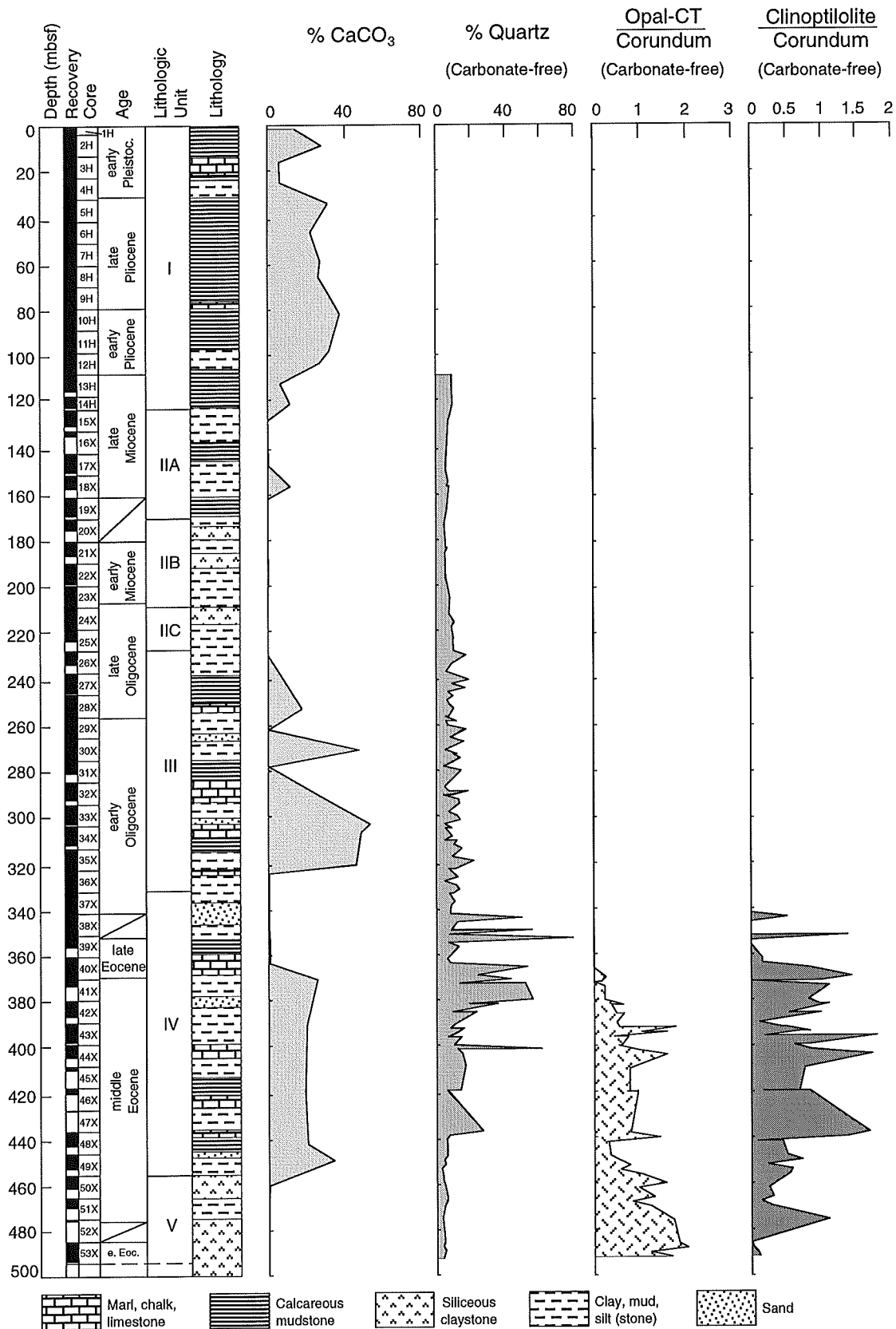


Abb. 12: Stratigraphie, Lithologie, Karbonatgehalte und Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an Site 672A (Karbonatgehalte aus WANG *et al.* 1990). Quarzgehalte beziehen sich auf die karbonatfreie Fraktion und wurden mit Hilfe von Eichkurven errechnet. Zeolith- und Opal-CT-Daten sind als Verhältnisse der jeweiligen Intensitäten zur Intensität des Korundstandards dargestellt.

*et al.* 1992) liegt die Vermutung nahe, daß es sich hier ebenfalls um die seismische Entsprechung der Opal-A/Opal-CT-Transformation handelt.

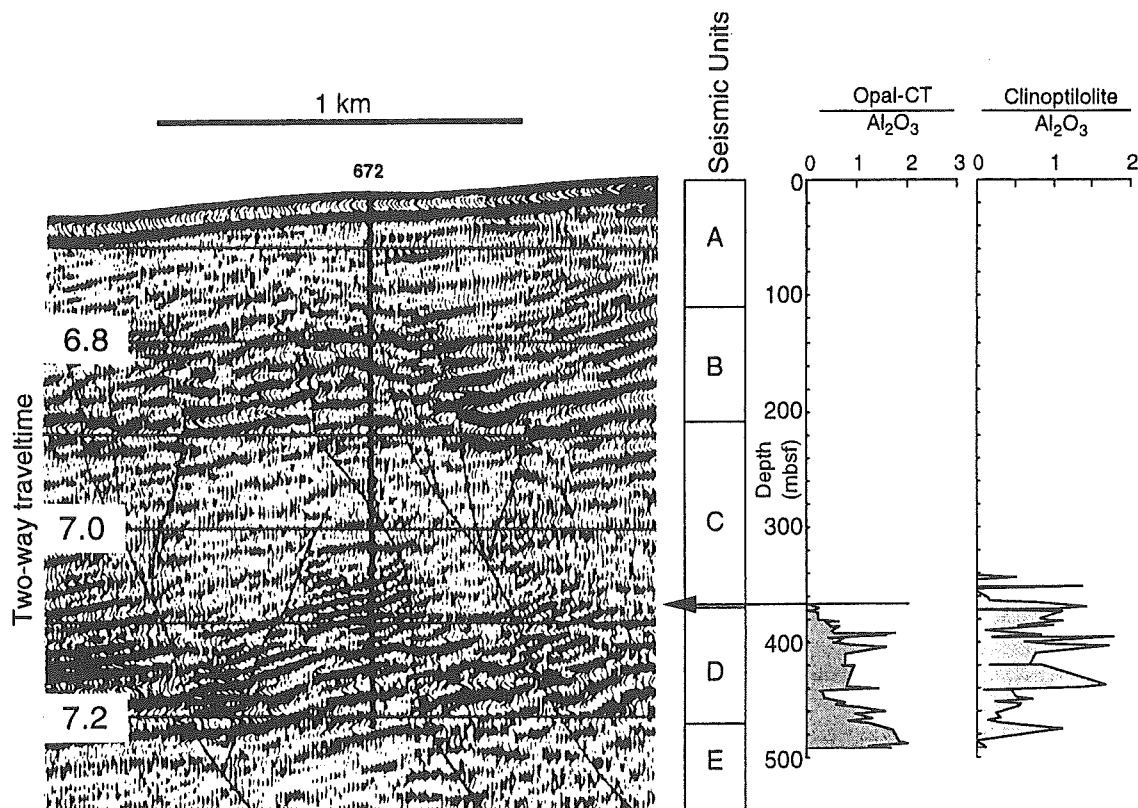


Abb. 13: Korrelation der Opal-A/Opal-CT-Grenze (369 mbsf) mit einem seismischen Reflektor in 370 m Tiefe, der in Site 672 die Grenze zwischen den seismischen Einheiten C und D darstellt. Grenzen der seismischen Einheiten nach MASCLE *et al.* (1988). Klinoptilolith- und Opal-CT-Gehalte sind als Verhältnisse der jeweiligen XRD-Intensitäten zur Intensität des Korundstandards dargestellt.

Klinoptilolith ist der einzige Zeolith, der in den Sedimenten von Site 672 beobachtet werden konnte. Dieser ist zwar durch die röntgendiffraktometrische Analyse allein nicht eindeutig zu bestimmen (GOTTARDI & GALLI 1985), jedoch konnten durch die Kombination von XRD, REM und Mikrosondenmessungen (siehe Kap. 5.1) die untersuchten Zeolithe sicher als Klinoptilolith identifiziert werden.

Das Auftreten von Klinoptilolith setzt bei ca. 343 mbsf (Probe 672/38X/01/143-145), also ca. 25 m oberhalb der Opal-A/Opal-CT Grenze ein. Das Intensitätsmaximum liegt zwischen 361 und 440 mbsf. Da, wie auch schon bei Opal-CT, auch hier in der tiefsten Probe noch Klinoptilolith auftritt, dürfte das Stabilitätsfeld für dieses Mineral in Site 672 ebenfalls nicht durchteuft worden sein. Die *d*-Werte der (020)-Gitterebenenabstände schwanken zwischen 8.916 und 8.943 Å und zeigen keinen erkennbaren Tiefentrend.

### Diagenetische Mineralvergesellschaftungen

Die vorherrschenden diagenetischen Mineralneubildungen in Site 672 sind Opal-CT und Klinoptilolith. Smektit, dessen Herkunft von CAPET *et al.* (1990) und TRIBBLE (1990) kontrovers diskutiert wird (siehe unten), stellt im allgemeinen 30-90% der Tonfraktion in den eozänen bis pleistozänen Sedimenten (CAPET *et al.* 1990). Vereinzelt treten auch Pyrit und Gips auf (z.B. Probe 672/39X/02/02-04; 353 mbsf).

Klinoptilolith tritt in Form von idiomorphen bis hypidiomorphen Kristallen als Hohlraumfüllung von Foraminiferen-Gehäusen und Radiolarien-Skeletten auf (Taf. 1/1, 1/2), oder wächst in intergranularen Porenräumen, sowie auf den Oberflächen von detritischem Quarz (Taf. 1/3). Die Größe der einzelnen Kristalle schwankt zwischen 10 und 20 µm Länge, bei einer Dicke von 5-10 µm. Allerdings waren oft auch wesentlich kleinere Kristalle von wenigen µm Länge zu beobachten. Der typische Habitus der monoklinen Kristalle ist prismatisch oder dicktafelig mit oft pyramidalen Enden, was zu einem Sarg-ähnlichen Aussehen der Kristalle führt ("*coffin shaped*"). Die Kristallflächen sind zumeist eben, zeigen aber häufig auch Wachstumsunterbrechungen, die durch Sedimentpartikel oder diagenetische Mineralphasen wie Opal-CT-Lepisphären verursacht werden (Taf. 1/4, 1/5).

Für Opal-CT können in Site 672 zwei Habitustypen unterschieden werden. Zum einen bilden dünne (0.05-0.1 µm) Opal-CT-Plättchen sehr regelmäßige Mikrosphärolithe, sog. Lepisphären (FLÖRKE *et al.* 1976), die auf Sedimentpartikeln auf- oder frei in die Porenräume hineinwachsen. Zum anderen ersetzt Opal-CT im tieferen Teil der Bohrung auch die Opal-A-Gerüste kieseliger Mikroorganismen, wobei die ursprüngliche Skelettmorphologie vollständig erhalten blieb (Taf. 1/6). Unter dem REM erkennt man jedoch, daß die Oberflächen der Skelettstrukturen das für Opal-CT typische plättchenartige Aussehen besitzen. Auch BOHRMANN (1988) erkannte in den Sedimenten von ODP-Site 647 (Labrador See) neben den Lepisphären *in situ*-Umwandlungen von Opal-A nach Opal-CT. Nach WILLIAMS *et al.* (1985) handelt es sich bei der Opal-A/Opal-CT-Transformation jedoch immer um eine Lösungs-/Wiederausfällungs-Reaktion, so daß genetisch kein Unterschied zwischen beiden Habitustypen bestehen dürfte.

Die Lepisphären bestehen aus im Querschnitt geraden Opal-CT-Einzelplättchen und sind mit 1-3 µm Durchmesser zumeist relativ klein, können aber auch zu größeren Aggregaten verschmelzen und sind in diesem Stadium dann nicht mehr als einzelne Strukturen zu unterscheiden (Taf. 1/7). Diese Aggregatbildung unterliegt jedoch keinem deutlich zu erkennendem Tiefentrend, da ihr Maximum in ca. 403 mbsf liegt, unterhalb dieser Tiefe jedoch wieder einzelne Opal-CT-Lepisphären zu beobachten sind. Lepisphären aus gekrümmten "würmchenartigen" Opal-CT-Plättchen, wie sie aus tonigen Sedimenten des Vöring Plateaus beschrieben wurden (BOHRMANN 1988), treten in Site 672 nicht auf. Dies läßt darauf schließen, daß die Kristallisation in größeren Porenräumen stattfand, die durch die vorwiegend siltig bis sandige Lithologie der eozänen



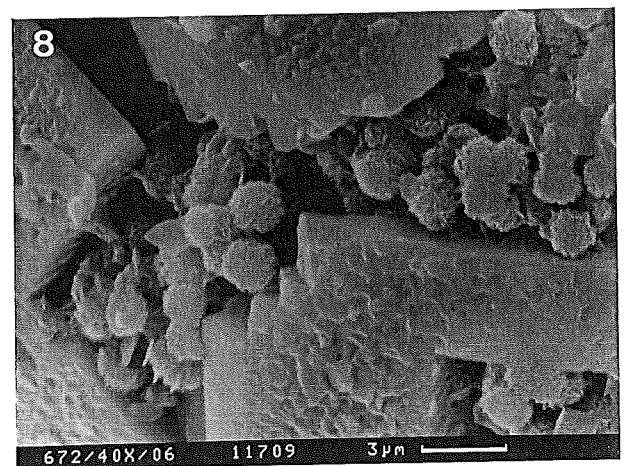
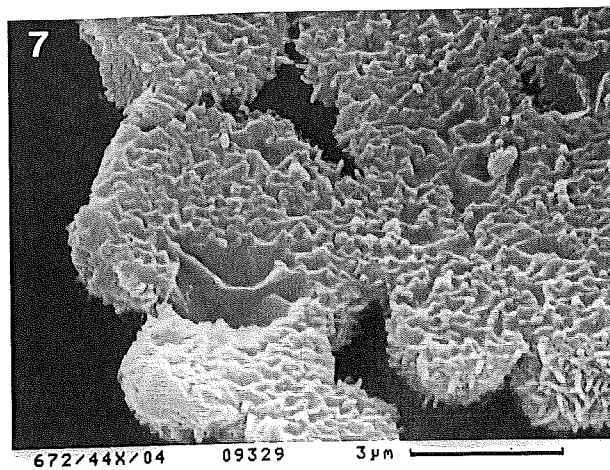
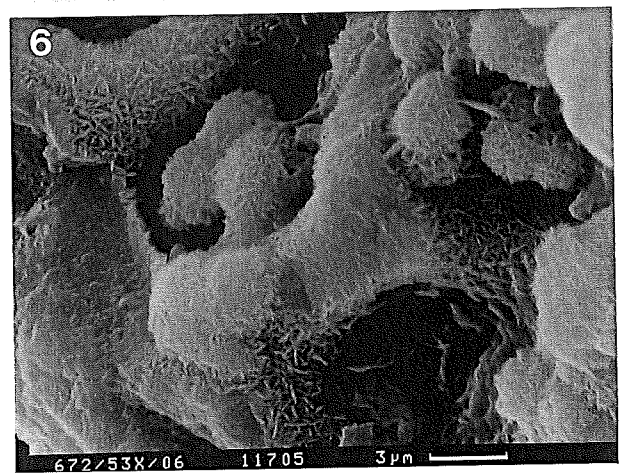
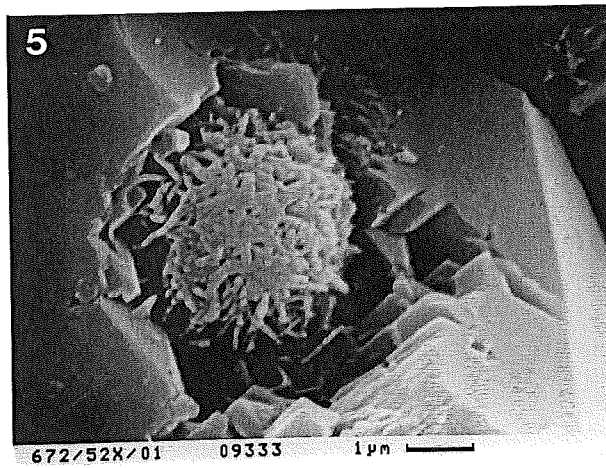
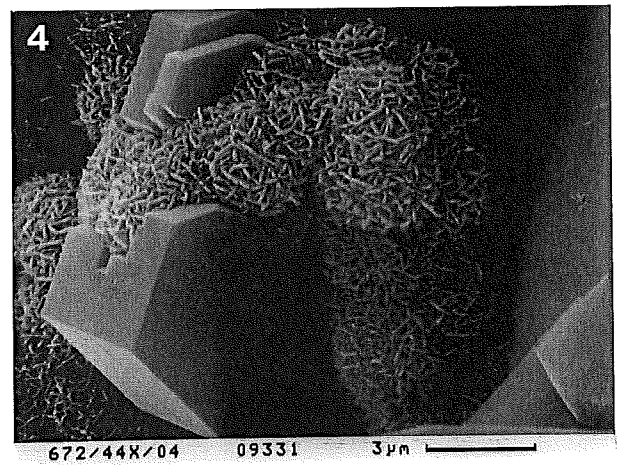
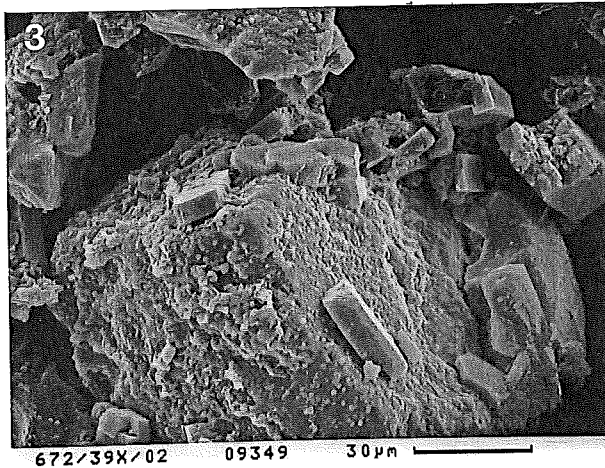
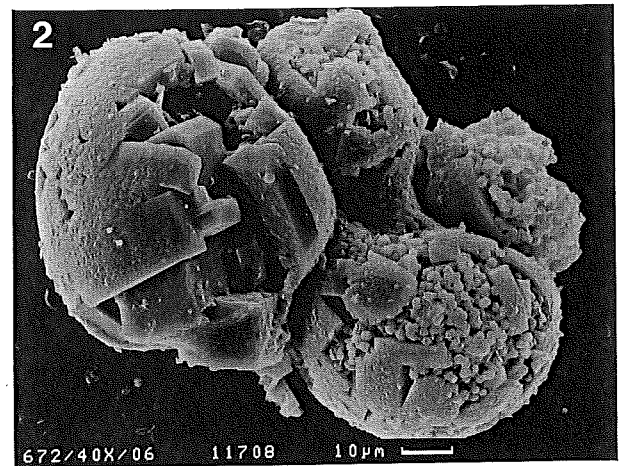
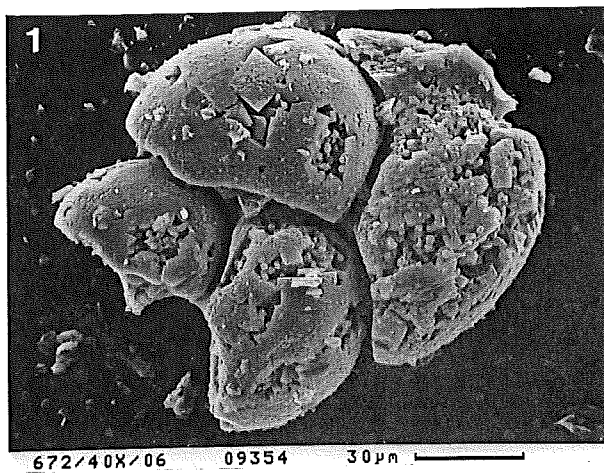
Turbiditabfolgen bedingt sind. Insgesamt ist in den diagenetischen Aggregaten mit zunehmender Tiefe ein Trend hin zum Überwiegen von Opal-CT gegenüber Klinoptilolith zu erkennen.

Wie schon erwähnt, wird die Herkunft des Smektit in Site 672 in den ODP-Proceedings von CAPET *et al.* (1990) und TRIBBLE (1990) kontrovers diskutiert. Während CAPET *et al.* die verschiedenen Tonmineralvergesellschaftungen wechselnden Liefergebieten und klimatischen Verhältnissen zuschreiben und eine diagenetische Neubildung von Smektit in Site 672 ausschließen, wird von TRIBBLE die authigene Neubildung von Smektit aus der Umwandlung vulkanischer Gläser postuliert. Die Herkunft des vulkanischen Materials wird dem vulkanischen Inselbogen der Kleinen Antillen zugeschrieben. Zwar treten in den oberen 200 m (Pleistozän bis Miozän) des Sedimentprofils solche Aschelagen auf, werden jedoch in den oligozänen und eozänen Sedimenten nicht mehr beschrieben und konnten auch in den durchgeführten XRD- und REM-Analysen nicht nachgewiesen werden. Da die Smektit-Gehalte in diesem Intervall zurückgehen (TRIBBLE 1990) ist auch eine vollständige Umwandlung von vulkanogenem Material unwahrscheinlich, da dann ja mit erhöhten Smektit-Anteilen in den Sedimenten zu rechnen wäre. Auch andere Hinweise für eine diagenetische Smektit-Bildung wie das Auftreten von Tonmineralpseudomorphosen nach Biogenopal (BOHRMANN & THIEDE 1989) wurden nicht beobachtet, so daß Smektit in dieser Bohrung als hauptsächlich detritisch betrachtet werden kann.

Die Phasenbeziehung zwischen Klinoptilolith und Opal-CT in Site 672 ist nicht eindeutig zu klären. Ab einer Tiefe von 343 mbsf tritt in den Sedimenten bereits Klinoptilolith auf, ohne daß eine Opal-CT-Bildung beobachtet werden konnte. Das Vorkommen von Opal-CT kann röntgendiffraktometrisch erst ab 369 mbsf belegt werden, jedoch sind unter dem REM bereits ab 352 mbsf (Probe 672/39X/02/02-04) die typischen Opal-CT-Lepisphären zu beobachten. In Fällen, in denen Klinoptilolith und Opal-CT gemeinsam diagenetische Aggregate bilden, umwächst Klinoptilolith häufig die Opal-CT-Lepisphären, was die Kristallisation von wesentlichen Opal-CT-Anteilen vor Klinoptilolith belegt (Taf. 1/4). Ebenso füllt jedoch Opal-CT die verbliebenen Porenräume zwischen Klinoptilolith-Kristallen, was für eine umgekehrte Bildungsabfolge, nämlich Klinoptilolith vor Opal-CT spricht (Taf. 1/8).

---

**Tafel 1:** Klinoptilolith- und Opal-CT-Bildung in Bohrung 672. (1), (2) Authigener Klinoptilolith füllt zusammen mit Opal-CT die Kammern von Foraminiferen (Probe 672/40X/06/70-72 karbonatfrei; 369 mbsf). (3) Idiomorphe Klinoptilolith-Kristalle und Opal-CT-Lepisphären auf der Oberfläche eines Quarzkorns (Probe 672/39X/02/2-4; 353 mbsf). (4), (5) Opal-CT verursacht Wachstumsunterbrechung in einem Klinoptilolith-Kristall (Probe 672/44X/04/31-33; 404 mbsf). (6) Radiolarien-Skelett, bestehend aus Opal-CT zeigt die *in situ*-Umwandlung von Opal-A nach Opal-CT (Probe 672/53X/06/30-32; 492 mbsf). (7) Miteinander verwachsene Opal-CT-Lepisphären (Probe 672/44X/04/31-33, karbonatfrei; 404 mbsf). (8) Opal-CT füllt den verbleibenden Porenraum zwischen Klinoptilolith-Kristallen (Probe 672/40X/06/70-72 karbonatfrei; 369 mbsf).



Eine Erklärung für diese scheinbar widersprüchliche Beobachtung dürfte in einem mehr oder weniger synchronen Wachstum dieser beiden diagenetischen Mineralphasen liegen. So werden sich je nach relativer Wachstumsgeschwindigkeit der beiden Mineralphasen, sowie Größe und Form des diagenetischen Aggregats, unterschiedliche Durchdringungsmuster ausbilden.

Der wichtigste Faktor, der das Verteilungsmuster von Opal-CT und Klinoptilolith steuert, dürften kleinräumige Variationen des Porenwasserchemismus, also die Bildung sog. "*microenvironments*" sein. Tafel 1/2 zeigt die Kristallisation von Opal-CT und Klinoptilolith in verschiedenen Kammern einer Foraminifere, wobei eine der Kammern fast ausschließlich mit Klinoptilolith, die anderen Kammern jedoch mit Opal-CT und Klinoptilolith gefüllt sind. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Kristallisation dieser beiden Mineralphasen durch kleinräumige Unterschiede in der Porenwasser-zusammensetzung kontrolliert wird und es so zu einer unterschiedlich intensiven Mineralneubildung an verschiedenen Stellen der Foraminifere kommt. Eine Altersabfolge der verschiedenen Minerale ist hier also nicht der Grund für die variierenden Anteile an Opal-CT und Klinoptilolith.

#### 4.2 Exmouth Plateau - Site 762

Der Quarzgehalt der karbonatfreien Fraktion der Sedimente aus Bohrung 762 liegt bei durchschnittlich 9 Gew.% (Anhang: Tab. A 1, Abb. 14). Maximalgehalte von bis zu 45 Gew.% finden sich vor allem in dem miozänen und oligozänen Intervall zwischen 135 und 170 mbsf, was ein Anzeichen für eine verstärkt kontinentale Beeinflussung der Sedimentation zu dieser Zeit sein dürfte. Da es sich bei den känozoischen Sedimenten in Site 762 jedoch durchwegs um vollmarine, pelagische Abfolgen handelt (vgl. Kap. 2.2), sind die Quarzgehalte des Gesamtsediments insgesamt relativ niedrig (< 10 Gew.%), so daß die beobachteten Schwankung ebenfalls dementsprechend gering sind. Unter dem REM erkennt man, daß es sich auch hier, wie schon in Site 672 ausschließlich um detritischen Quarz handelt, es also zu keiner diagenetischen Neubildung von Quarz kam.

Opal-CT tritt in der Bohrung ab ca. 200 mbsf (Probe 762/05X/01/57-59) auf. Allerdings ist zwischen 200 und 300 mbsf ein Opal-CT-Peak in den Röntgendiffraktogrammen nur vereinzelt zu beobachten. Erst ab ca. 300 mbsf kann Opal-CT kontinuierlich im Sediment nachgewiesen werden. Dieses graduelle Einsetzen der Opal-CT-Zementation in Site 762 dürfte auch der Grund dafür sein, daß hier, im Gegensatz zu den beiden anderen Sites 672 und 797, keine Veränderung der sedimentphysikalischen Eigenschaften im Übergangsbereich zwischen Opal-A und Opal-CT zu erkennen ist. Die Bildung eines seismischen Reflektors, der den Verlauf der Diagenese-front kennzeichnen würde, bleibt hier ebenfalls aus. Auch in der tiefsten Probe des untersuchten Intervalls (762/42X/04/131-133) zeigt sich ein Opal-CT-Peak, so daß auch hier das Opal-CT-Stabilitätsfeld nicht durchteuft wurde.

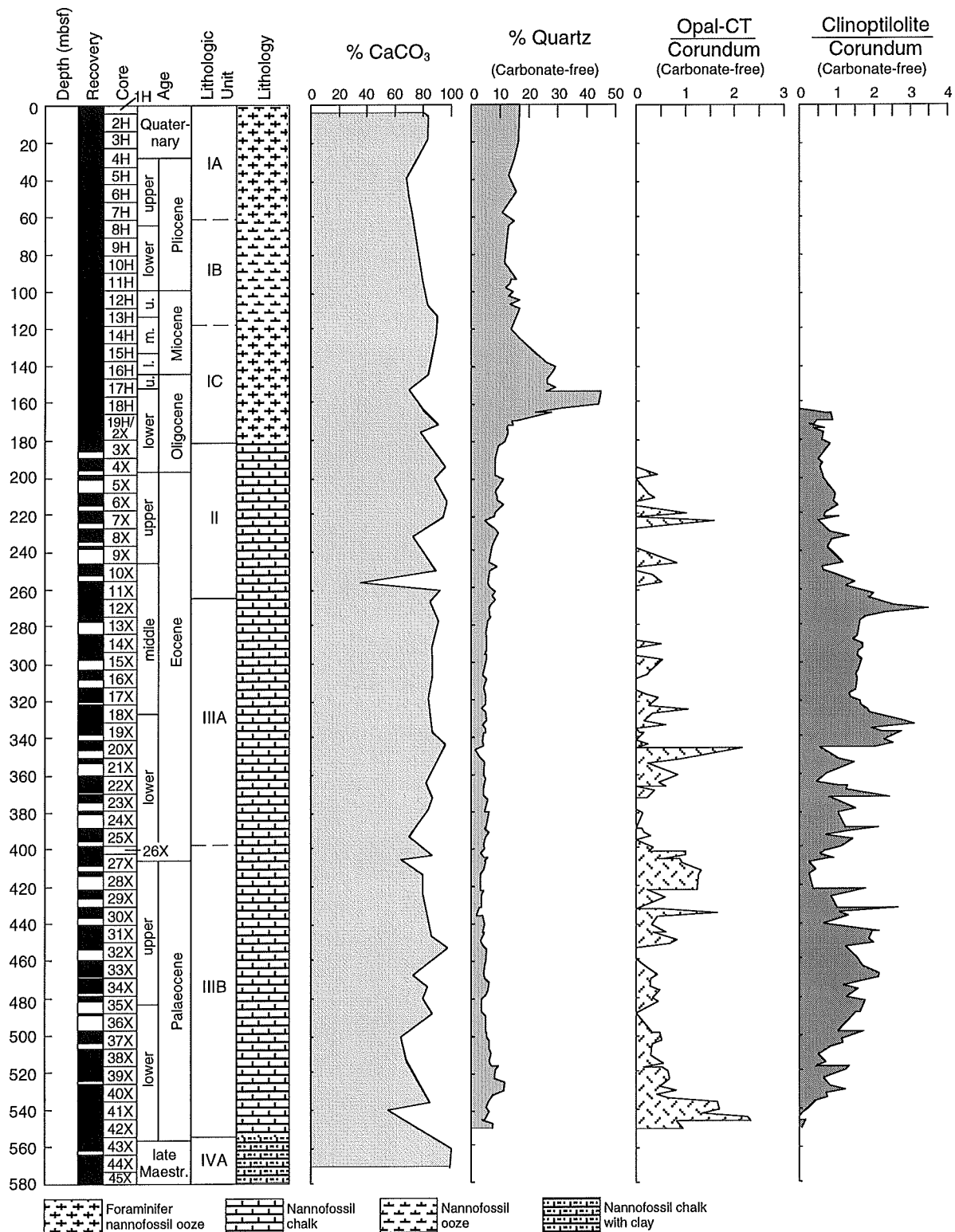


Abb. 14: Stratigraphie, Lithologie, Karbonatgehalte und Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an Site 762B+C (Karbonatgehalte aus WILKENS *et al.* 1992). Quarzgehalte beziehen sich auf die karbonatfreie Fraktion und wurden mit Hilfe von Eichkurven errechnet. Zeolith- und Opal-CT-Daten sind als Verhältnisse der jeweiligen Intensitäten zur Intensität des Korundstandards dargestellt.

Um die Kristallinität von Opal-CT abzuschätzen, kann der (101)-Gitterebenenabstand dieses Minerals herangezogen werden (MURATA & NAGATA 1974; MURATA & RANDALL 1975). Die Autoren erkannten, daß sich in denen von ihnen untersuchten Sedimenten der miozänen Monterey Formation der d-Wert des (101)-Reflexes mit zunehmender Tiefe von 4.11 auf 4.04 Å verkleinerte. Abbildung 15 zeigt, daß auch in Site 762 die (101) d-Werte des Opal-CT-Peaks mit zunehmender Tiefe einen abnehmenden Trend zeigen. Trotz der relativ großen Streuung läßt sich eine generelle Abnahme der d-Werte von 4.10 Å in ca. 200 mbsf auf Werte von 4.07 Å in 550 mbsf erkennen. Die Verringerung der Gitterebenenabstände wird durch einen mit der Tiefe zunehmenden Ordnungsgrad von Cristobalit gegenüber Tridymit innerhalb der Opal-CT-Kristalle erklärt (MURATA & NAGATA 1974), der durch Druck- und Temperaturzunahme gesteuert wird.

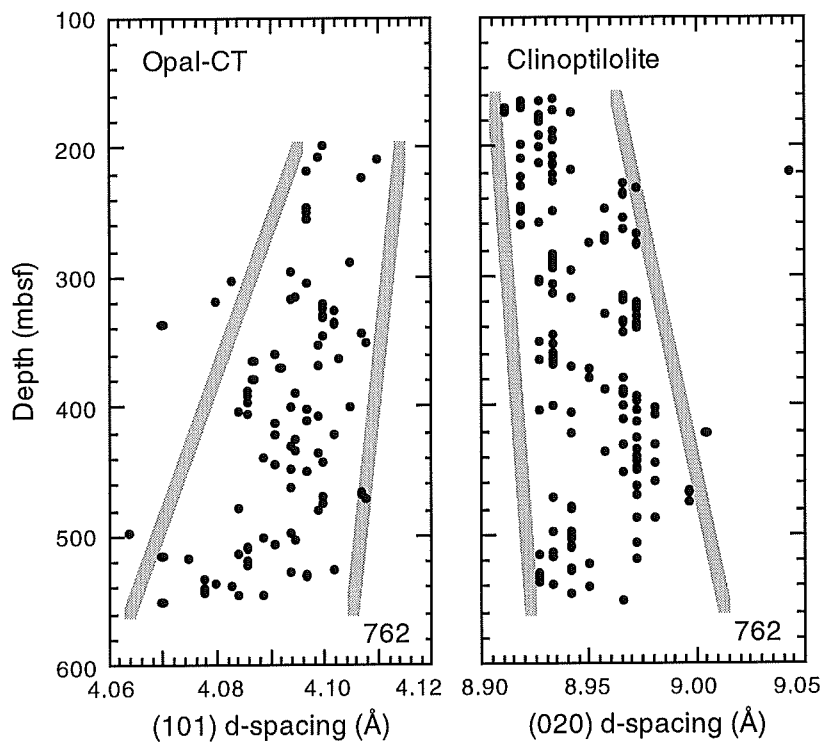


Abb. 15: Veränderung der (101)- bzw. (020)-Gitterebenenabstände von Opal-CT und Klinoptilolith mit zunehmender Tiefe.

Klinoptilolith konnte in Site 762 kontinuierlich von 163 mbsf (Probe 762/18H/05/113-115) bis fast zum Ende des beprobten Intervalls bei 539 mbsf (Probe 762/41X/03/50-52) nachgewiesen werden. Danach zeigt sich eine deutliche Abnahme der Peak-Intensitäten. Allerdings sind unter dem REM auch in den tiefsten Proben noch deutlich Klinoptilolith-Kristalle zu erkennen. Auch WILKENS *et al.* (1992) beschreiben das Auftreten von Zeolithen in Site 762 bis in eine Tiefe von 840 mbsf, allerdings ohne den Zeolith-Typ näher zu spezifizieren.

Die d-Werte des (020)-Reflexes der Klinoptilolithen schwanken zwischen 8.911 und 9.044 Å, wobei sich hier eine leichte Zunahme der (020)-Gitterebenenabstände mit der

Tiefe erkennen läßt (Abb. 15). Möglicherweise wird dies durch die mit der Tiefe zunehmenden Gehalte von Na und K, bei gleichzeitiger Ca-Abnahme in den Klinoptilolithen aus Bohrung 762 verursacht (vgl. Kap. 5.2.2). Offenbar führt der vermehrte Einbau dieser, im Verhältnis zu  $\text{Ca}^{2+}$  (1.00 Å) relativ großen Ionen ( $\text{K}^+$ : 1.38 Å;  $\text{Na}^+$ : 1.02 Å) zu einer Aufweitung des Kristallgitters.

### Diagenetische Mineralvergesellschaftungen

Diagenetische Neubildungen in Site 762 sind authigene Tonminerale, Klinoptilolith, Opal-CT und Calcit. Wie schon in den Sedimenten von Site 672 zeigen die authigenen Klinoptilolith-Kristalle prismatischen oder dicktafeligen Habitus. Die Kristallgrößen schwanken zwischen 5 und 50 µm Länge bei einer maximalen Dicke von 10 µm, wobei sich ein deutlicher Tiefentrend hin zu größeren Kristallen erkennen läßt. Kleine Kristalle, die ein initiales Stadium der Klinoptilolith-Bildung im flacheren Bereich der Bohrung (z.B. Probe 762/03X/03/94-96; 183 mbsf) kennzeichnen, wachsen zumeist an den Innenwänden von Foraminiferenkammern. Sie zeigen langgestreckte, prismatische Kornformen, ohne die typisch pyramidalen Enden (Taf. 2/1). EDX-Analysen dieser Zeolithe (Abb. 16) zeigen erhöhte Ca-Gehalte, die sich auch bei den Mikrosonden-Messungen bestätigten (vgl. Kap. 5.1.2). Auch STONECIPHER (1976) fand höhere Ca-Gehalte in Klinoptilolithen aus karbonatreichen Horizonten, verglichen mit solchen aus tonigen Abfolgen. Mit zunehmender Tiefe erkennt man größere, 30-50 µm lange, idiomorphe Kristalle, die zusammen mit Smektit und Opal-CT diagenetische Aggregate bilden (Taf. 2/2).

Auch in Site 762 zeigen die Kristalle wieder zahlreiche Wachstumsunterbrechungen, die durch Sedimentpartikel wie Coccolithenbruchstücke (Taf. 2/3), oder durch früher als Klinoptilolith ausgeschiedene authigene Mineralphasen verursacht wurden. Die Oberflächen der Kristalle sind zumeist glatt, zeigen also keine Korrosionsspuren, jedoch finden sich in einigen Proben um ca. 1/10 µm dicke Beläge (z.B. 762/19X/03/50-52 und 762/40X/02/138-140; Taf. 2/4). Aufgrund ihrer geringen Größe und unregelmäßigen Kornform sind diese Beläge weder optisch noch mit Hilfe von EDX-Analysen eindeutig zu bestimmen. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um faserige Zeolithe wie Mordenit oder Erionit (griech. *εριον* = Wolle) oder um Filamente von Tonmineralen (Palygorskit?) handelt. Fibröse Zeolith-Aggregate wurden ebenfalls in Probe 762/23X/02/90-92 als Aufwüchse auf Klinoptilolith beobachtet (Taf. 2/5). EDX-Analysen deuten darauf hin, daß es sich hierbei um Erionit handeln dürfte. Das Vorkommen von Erionit zusammen mit Klinoptilolith wurde auch schon von DEFFEYES (1959) in oligozänen und pliozänen Formationen South Dakotas und Nevadas beschrieben. Falls es sich in den hier untersuchten Sedimenten jedoch um solche Minerale handelt, können diese nur in untergeordneten Mengen auftreten, da sie röntgendiffraktometrisch nicht nachgewiesen werden konnten.



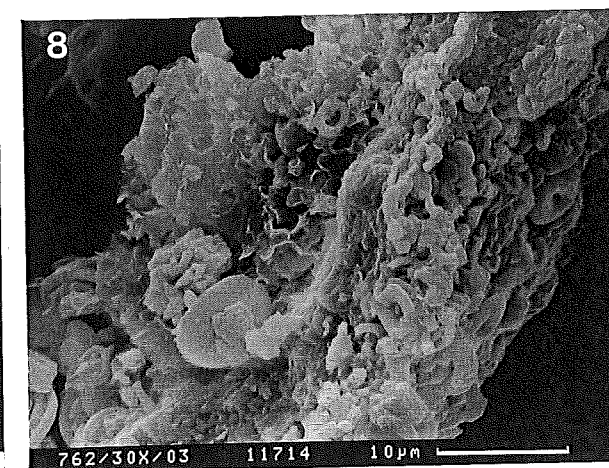
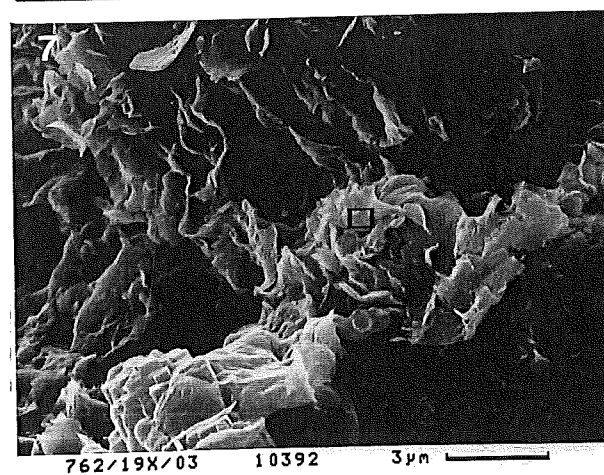
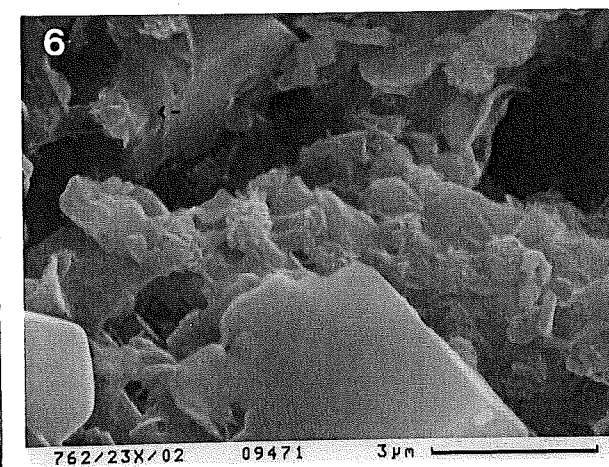
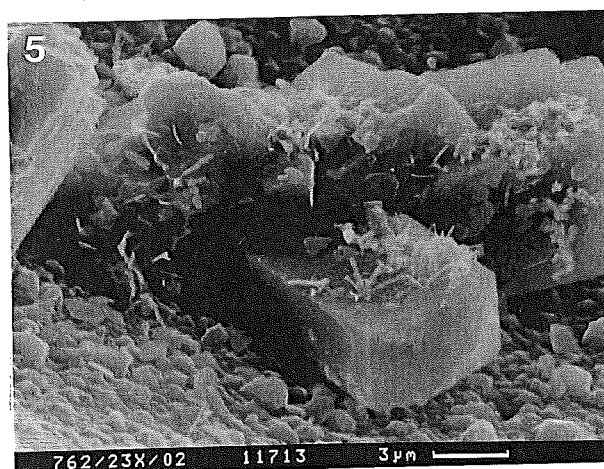
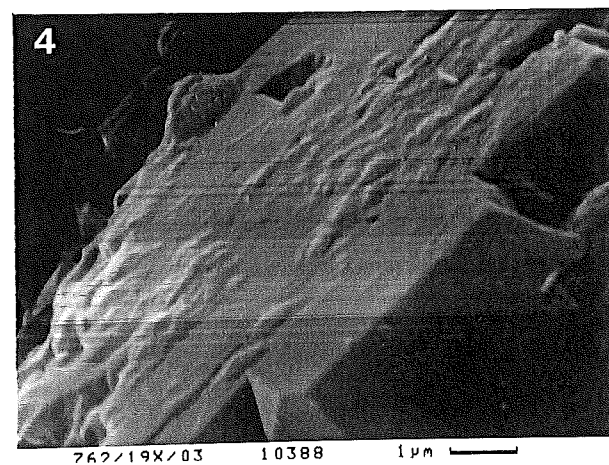
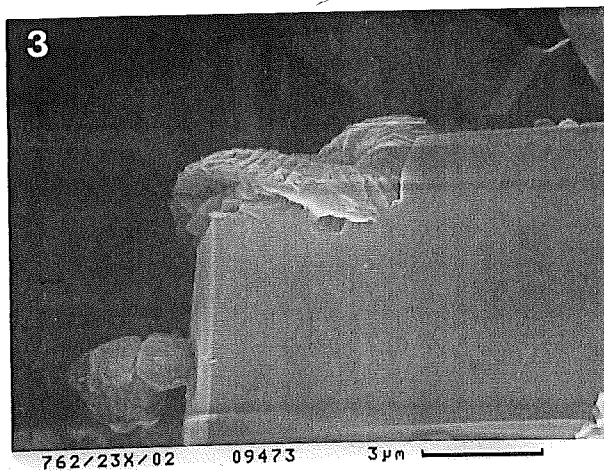
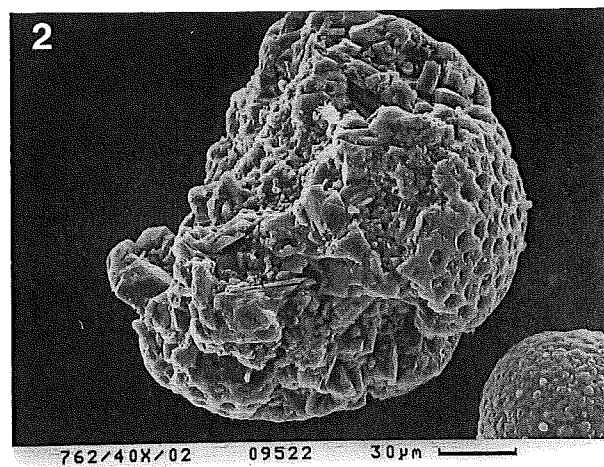
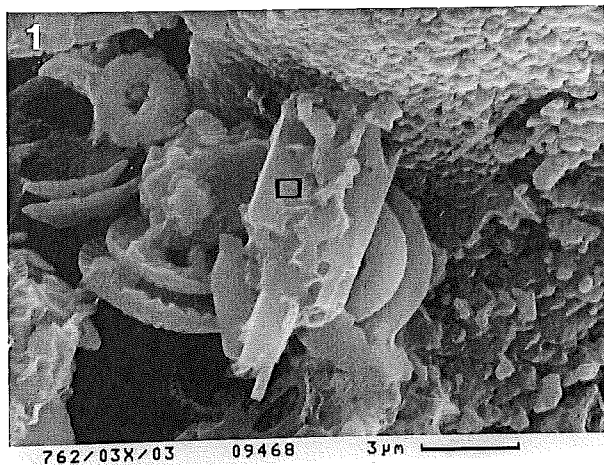
Opal-CT war bei den REM-Untersuchungen ab 199 mbsf (Probe 762/5X/01/57-59) zu erkennen. Es handelt sich um ca. 1  $\mu\text{m}$  große Lepisphären, die zusammen mit Klinoptilolith und Smektit diagenetische Aggregate, zumeist als Füllungen von Foraminiferen oder Radiolarien, bilden (Taf. 2/2). Wie sich auch schon die Auswertung der XRD-Analysen zeigte, tritt Opal-CT aber nicht durchgehend in allen Proben auf, sondern zeigt auch hier ein lückenhaftes Erscheinungsbild. Der Grund hierfür liegt vermutlich in primären Schwankungen der Gehalte an kieseligen Organismen und der daraus resultierenden verminderten Verfügbarkeit von gelöstem Si im Porenwasser. Ein weiteres Indiz für die beschränkte Opal-CT-Bildung sind auch kleine, nur aus wenigen Opal-CT-Plättchen bestehende Lepisphären, die einen Durchmesser von 0.5-1  $\mu\text{m}$  aufweisen. Sie wachsen vor allem auf authigenen Tonmineralen auf und sind dann oft schwer von ihnen zu unterscheiden (Taf. 2/6). Allerdings tritt Opal-CT in Site 762 in einer wesentlich flacheren Teufe (200 mbsf) im Sediment auf, als in den beiden anderen untersuchten Bohrungen (369 bzw. 343 mbsf). Dies entspricht den Untersuchungen von KASTNER *et al.* (1977) und WILLIAMS & CRERAR (1985), die zeigen, daß die Opal-CT-Bildung in karbonatischen Sedimenten im Gegensatz zu tonigen Abfolgen erleichtert wird.

Da in der vorliegenden Arbeit keine röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zur detaillierten Tonmineralogie der Sedimente durchgeführt wurden, stützt sich die Beschreibung der authigenen Tonminerale auf REM-Beobachtungen, EDX-Analysen, sowie die Beschreibung von WILKENS *et al.* (1992). Danach ist Smektit das vorherrschende authigene Tonmineral in Site 762. Die Smektit-Aggregate bestehen aus gewölbten, unregelmäßige Korngrenzen aufweisenden Mineralplättchen, die einen Durchmesser von ca. 2  $\mu\text{m}$  erreichen.

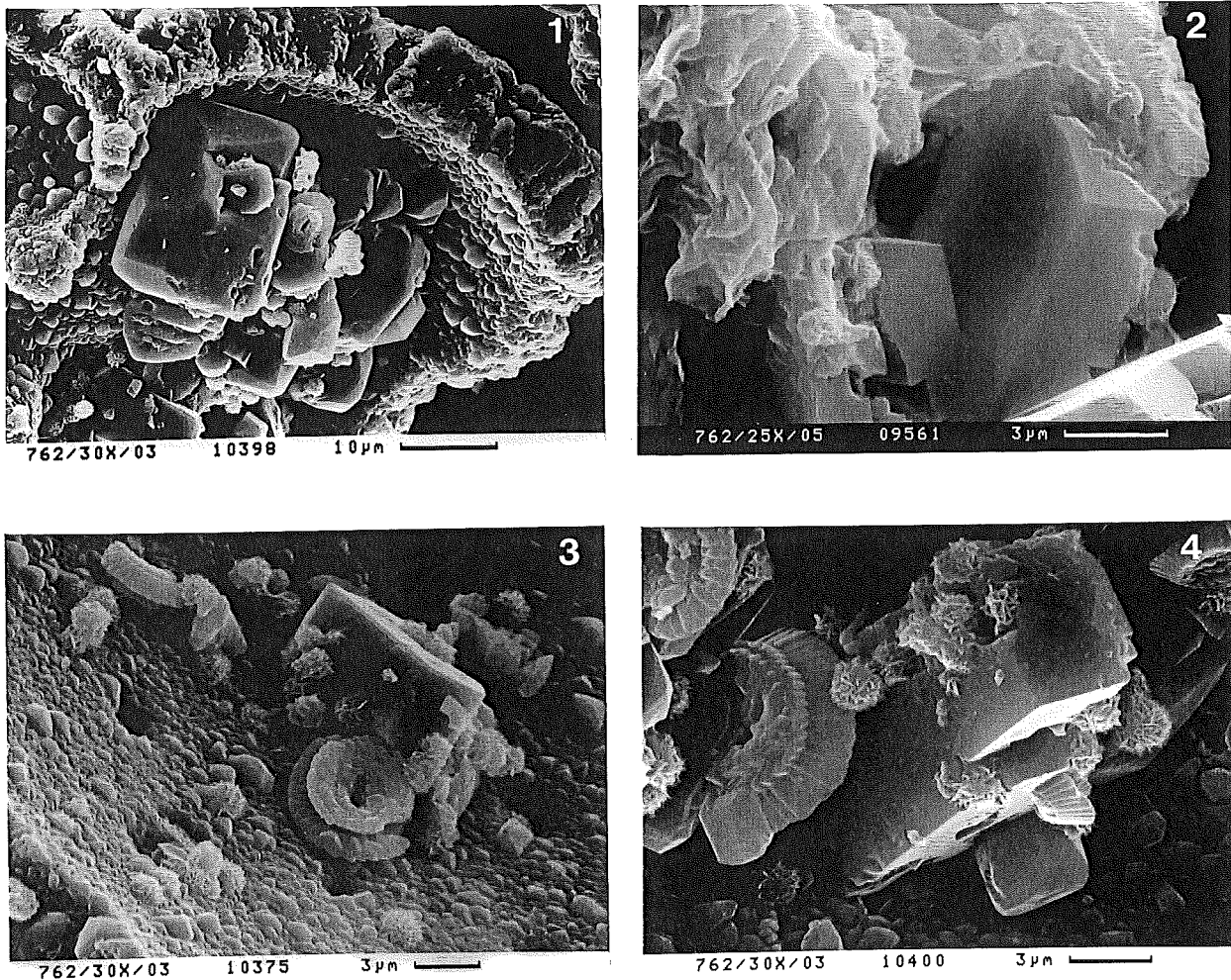
Die Vergesellschaftung mit Klinoptilolith und Opal-CT, sowie die Erhaltung der empfindlichen, "corn flake"-artigen Strukturen (LANDER & HAY 1993) belegen die authigene Natur der Smektite in Site 762 (Taf. 2/7). Neben der Bildung von diagenetischen Aggregaten findet sich Smektit auch als Neubildung an den Wänden von Foraminiferen-Kammern (Taf. 2/8).

---

**Tafel 2:** Klinoptilolith-Bildung in Bohrung 762. (1), Kleine Klinoptilolith-Kristalle wachsen an den Innenwänden von Foraminiferen-Gehäusen und zeigen so das initiale Stadium der Klinoptilolith-Kristallisation in Site 762 an (Probe 762/03X/03/94-96; 182 mbsf). (2) Diagenetisches Aggregat aus Klinoptilolith und Opal-CT (Probe 762/40X/02/138-140; 529 mbsf). (3) Coccolithen-Bruchstück verursacht Wachstumsunterbrechung an einem Klinoptilolith-Kristall (Probe 762/23X/02/90-92; 372 mbsf). (4) Belag auf der Oberfläche eines Klinoptilolith-Kristalls; evtl. Mordenit oder Erionit (Probe 762/19X/03/50-52; 335 mbsf). (5) Fibröse Zeolithe (Erionit ?) wachsen auf authigenem Klinoptilolith (Probe 762/23X/02/90-92; 372 mbsf). (6) Kleine Opal-CT-Lepisphären auf authigenem Smektit (Probe 762/23X/02/90-92; 372 mbsf). (7) Authigener Smektit in Site 762 (Probe 762/19X/03/50-52; 335 mbsf). (8) Authigener Smektit wächst an der Innenwand eines Foraminiferen-Gehäuses (Probe 762/30X/03/101-103; 435 mbsf).







**Tafel 3:** Opal-CT, Smektit und authigener Calcit in Bohrung 762. (1) Authigene Calcit-Kristalle im Inneren eines Foraminiferengehäuses (Probe 762/30X03/101-103; 435 mbsf). (2) Authigener Smektit verursacht Wachstumsunterbrechung an einem Klinoptilolith-Kristall (Probe 762/25X/05/30-32; 395 mbsf). (3) Opal-CT-Lepisphären wachsen auf der Oberfläche eines Klinoptilolith-Kristalls (Probe 762/30X/03/101-103; 435 mbsf). (4) Opal-CT-Lepisphären verursachen Wachstumsunterbrechung an einem Klinoptilolith-Kristall (Probe 762/30X/03/101-103; 435 mbsf).

In den EDX-Spektren erkennt man die für Smektit typischen Elemente Si, Al, Ca, Mg, K und Fe, wobei der  $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Peak zumeist nur relativ undeutlich entwickelt ist (Abb. 16). Der Fe-Gehalt bzw. das Al/Fe-Verhältnis in Smektiten ist nach HEIN *et al.* (1979) vom Abstand zu einer Fe-Quelle abhängig. So würden sich z.B. bei einer Smektit-Bildung aus der Alteration von basaltischem Material Fe-reiche Smektite, bei der Umwandlung saurer vulkanischer Gläser Fe-arme und Al- und Mg-reiche Smektite bilden. Da in den untersuchten Sedimenten weder basaltische noch saure Vulkanoklastika nachgewiesen werden konnten, dürfte die Si-Quelle für die Smektit-Bildung in der Lösung von Opal-A bestehen, was ebenfalls zu den beobachteten niedrigen Fe-Gehalten führen würde. Ein solcher Bildungsmechanismus wurde auch schon von verschiedenen anderen Autoren beschrieben (z.B. PERRY *et al.* 1976; VAN BENNEKOM & VAN DER GAAST 1976; BOHRMANN & THIEDE 1989).

Accel. Voltage : 20.0 kV

Take Off Angle : 30.0 degrees

Stage Tilt : 0.0 degrees

Live Time : 56 s

Clock Time : 94 s

Resolution : 144.0 eV at Mn K $\alpha$ 

Detector : ECON 3,4 closed

Working Dist. : \_\_\_\_ mm

10 eV / channel

Time Const. : 40 us

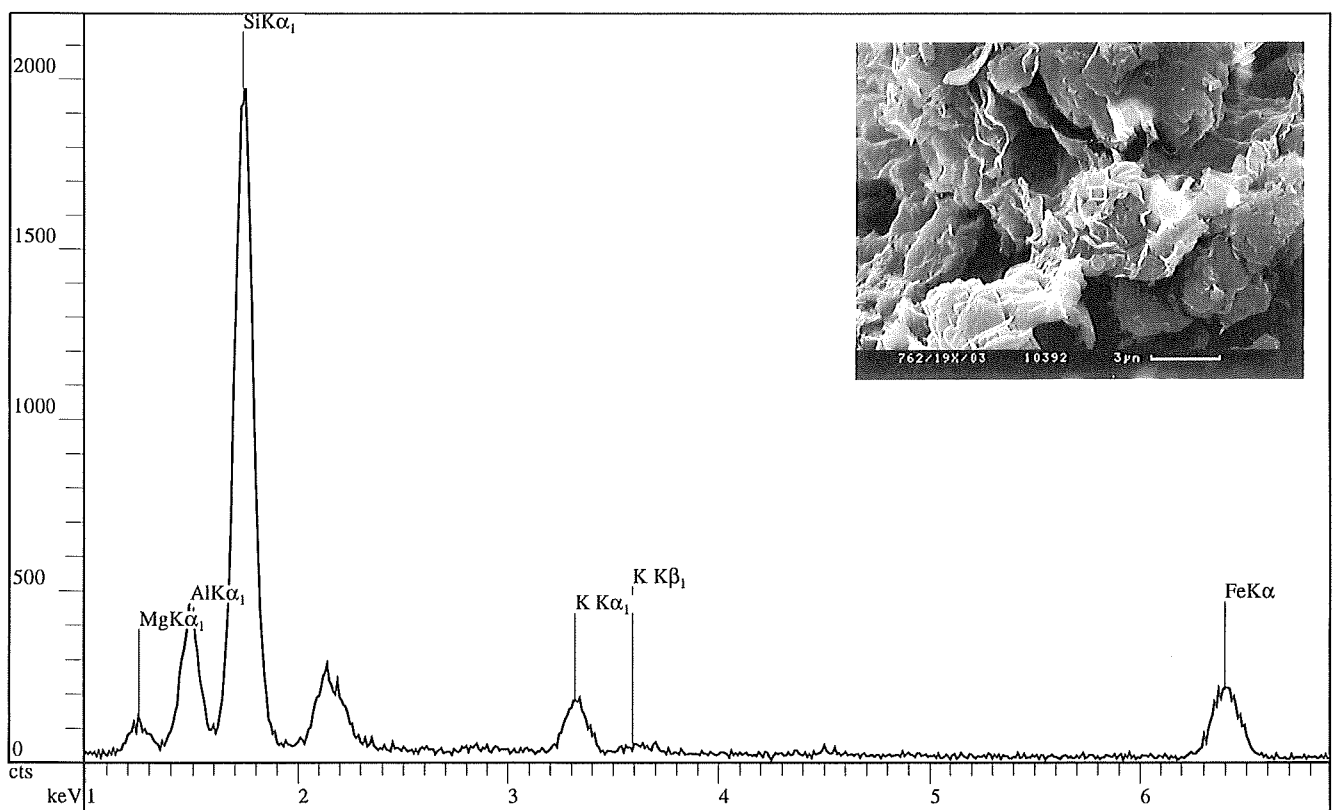
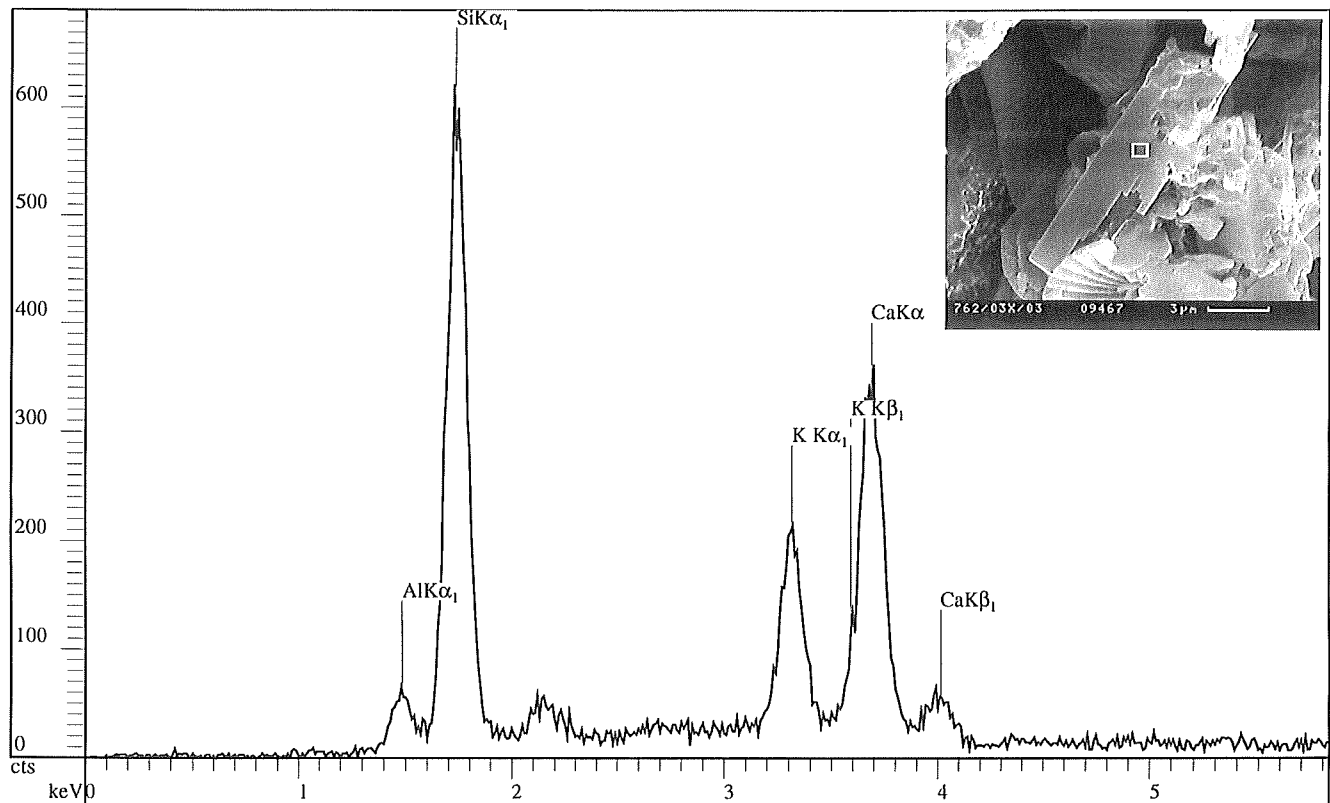


Abb. 16: EDX-Spektren mit den jeweiligen Hauptelementen für Ca-reichen Klinoptilolith (oben) und authigenen Smektit (unten). Ungewöhnlich ist der für Klinoptilolith extrem hohe Ca-Peak.

Authigener Calcit tritt in Site 762 im gesamten Klinoptilolith- und Opal-CT-führenden Intervall auf (Taf. 3/1). Die idiomorphen, rhombischen Kristalle erreichen zumeist Durchmesser von 5-10  $\mu\text{m}$ , wobei vereinzelt auch größere Kristalle mit Kantenlängen von 15-20  $\mu\text{m}$  auftreten. Das Wachstum erfolgte in den Porenräumen, wobei auch hier, wie schon bei den silikatischen Diageneseprodukten, vor allem die Kammern von Foraminiferen günstige Bedingungen für die Kristallisation darstellten. Sowohl die typische Kristallform, als auch EDX-Analysen, bei denen außer Ca keine anderen in Karbonaten häufig auftretenden Elemente wie Mg, Fe oder Mn nachgewiesen werden konnten, belegen, daß es sich um relativ reinen Calcit handeln muß.

Basierend auf den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigt sich für die diagenetische Mineralvergesellschaftung in Site 762 eine Bildungsabfolge von

- ① Calcit    ② Smektit    ③ Klinoptilolith    ④ Opal-CT,

wobei die paragenetische Beziehung zwischen Calcit und Smektit in den untersuchten Proben nicht eindeutig zu erkennen war.

Die Bildung von authigenem Calcit findet schon in Teufen oberhalb des Klinoptilolith- und Opal-CT-führenden Intervalls statt (z.B. Probe 762/17H/05/30-32; 153 mbsf). Die idiomorphen Kornformen, sowie die petrographischen Beziehungen zu den anderen authigenen Mineralphasen zeigen, daß Calcit in Site 762 die erste diagenetische Mineralphase darstellt.

Obwohl die Phasenbeziehung Smektit - Calcit nicht ganz eindeutig zu beschreiben ist, scheint die Smektit-Bildung nach der Calcit-Kristallisation einzusetzen. Sie geht jedoch deutlich der Bildung der anderen authigenen Silikate voraus. So verursacht authigener Smektit zahlreiche Wachstumsunterbrechungen in Klinoptilolith-Kristallen (Taf. 3/2) und scheint auch das freie Wachstum von Klinoptilolith in den diagenetischen Aggregaten zu hemmen. Deutlich ist auch zu erkennen, daß kleine Opal-CT-Lepidosphären auf den Smektit-Aggregaten aufwachsen (Taf. 2/6).

Klinoptilolith ist unter dem REM ab 163 mbsf (Probe 762/18H/05/113-115) zu erkennen und bildet, zunächst ohne Opal-CT, bevorzugt an den Kammerwänden von Foraminiferen, kleine prismatische Kristalle. Opal-CT tritt erst ab 199 mbsf (Probe 762/5X/01/57-59) im Sediment auf. Die Paragenese Opal-CT zusammen mit Klinoptilolith zeigt, wie auch schon in Site 672, sowohl das Umwachsen werden von Opal-CT-Lepidosphären durch Klinoptilolith als auch das Aufwachsen der Lepidosphären auf den Klinoptilolith-Kristallen (Taf. 3/4, 3/3). Offensichtlich handelt es sich hierbei um ein synchrones Weiterwachsen dieser beiden Mineralphasen, nach einer zeitlich der Opal-CT-Bildung vorausgegangenen Klinoptilolith-Kristallisation.

Opal-CT wächst sowohl auf Calcit-Kristallen, Smektit-Aggregaten, als auch, wie beschrieben, auf Klinoptilolith-Kristallen auf und stellt in Site 762 die letzte authigene Mineralphase dar. Eine ähnliche diagenetische Abfolge, nämlich Smektit vor Klinoptilolith

vor Opal-CT beschreiben auch LANDER & HAY (1993) in den Sedimenten der White River Sequenz, einer im mittleren Westen der USA weit verbreiteten tertiären Abfolge. Allerdings handelt es sich dort nicht um marine Sedimente, sondern um vulkanoklastische Abfolgen, die unter Grundwassereinfluß alteriert wurden.

#### 4.3 Yamato-Becken - Site 797

Der Quarzgehalt der karbonatfreien Fraktion der Sedimente aus Bohrung 797 liegt durchschnittlich bei 15 Gew.% mit Maximalgehalten von 49 Gew.% in der lithologischen Einheit V (Einheiten 4B und 5 nach TADA & IJIMA 1992) zwischen 427 und 458 mbsf (Anhang: Tab. A 1, Abb. 17). Im Gegensatz zu den beiden anderen Bohrungen 672 und 762 sind die erhöhten Quarzgehalte in dem beschriebenen Intervall in Site 797 auf die diagenetische Neubildung von Quarz zurückzuführen. Dies ergibt sich zum einen aus der deutlichen negativen Korrelation von Opal-CT und Quarz (Abb. 17), zum anderen aus den REM-Beobachtungen, die die Umwandlung von Opal-CT zu Quarz unterhalb von 427 mbsf belegen (Taf. 4 u. 5). Dieser Übergang von einer Opal-CT- zu einer Quarz-Zone wurde auch schon von TADA & IJIMA (1992) für die Bohrungen von Leg 127 beschrieben.

Sowohl die röntgendiffraktometrischen Daten, als auch die REM-Untersuchungen deuten auf eine relativ scharf definierte Grenze für die Opal-CT/Quarz-Umwandlung zwischen den Kernen 46X und 47X hin. In Site 797 schränkt dies die Mächtigkeit der Übergangszone auf < 8 m ein, wobei NOBES *et al.* (1992) sogar eine Mächtigkeit von < 1 m für diese Zone fordern.

Opal-CT konnte in der Bohrung mittels XRD-Analysen von 343 bis 428 mbsf (Proben 797/37X/03/50-52 bis 797/46X/02/25-27) nachgewiesen werden. Diese Beobachtung stimmt gut mit der Darstellung der Opal-A/Opal-CT-Grenze von TADA & IJIMA (1992, Fig. 6) überein, weicht allerdings von der im Text genannten Grenze, sowie von den Beobachtungen der Shipboard Scientific Party, die die Grenze bei 298.8 mbsf setzten, um mehr als 40 m ab. Der Grund hierfür dürfte in einer an Bord von JOIDES *Resolution* erfolgten Fehlinterpretation eines Feldspat-Peaks bei 4.04 Å zu suchen sein, der ab ca. 300 mbsf an Intensität zunimmt, aber einen (202)-Reflex von Anorthit darstellt und nicht als Opal-CT-Peak interpretiert werden darf (Abb. 18). Der typische, an der Basis breite Opal-CT (101)-Reflex zwischen 4.05 und 4.11 Å tritt in Site 797 erst ab 343 mbsf auf (Abb. 18). Gestützt wird dieser Befund außerdem durch die REM-Beobachtungen (siehe unten).

Die Intensitäten von Opal-CT zeigen ein relativ breites Maximum zwischen 380 und 428 mbsf, bevor der Opal-CT-Peak ab dieser Tiefe aus den Röntgendiffraktogrammen verschwindet (Abb. 18). Die d-Werte des (101)-Reflexes schwanken zwischen 4.04 und 4.101 Å, wobei sich hier kein charakteristischer Tiefentrend erkennen läßt.

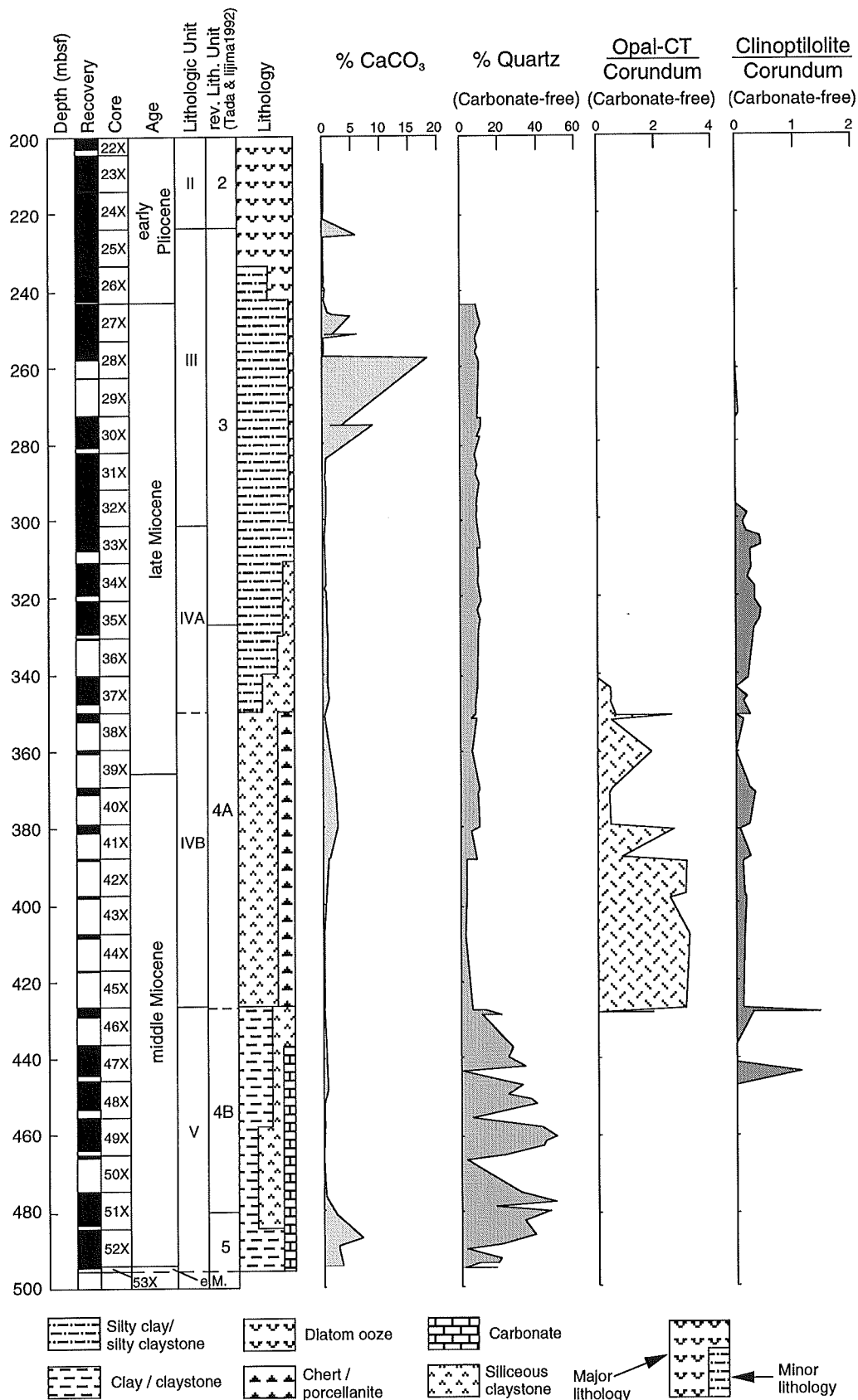


Abb. 17: Stratigraphie, Lithologie, Karbonatgehalte und Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an Site 797B (Karbonatgehalte aus TADA & IJIMA 1992). Quarzgehalte beziehen sich auf die karbonatfreie Fraktion und wurden mit Hilfe von Eichkurven errechnet. Zeolith- und Opal-CT-Daten sind als Verhältnisse der jeweiligen Intensitäten zur Intensität des Korundstandards dargestellt.

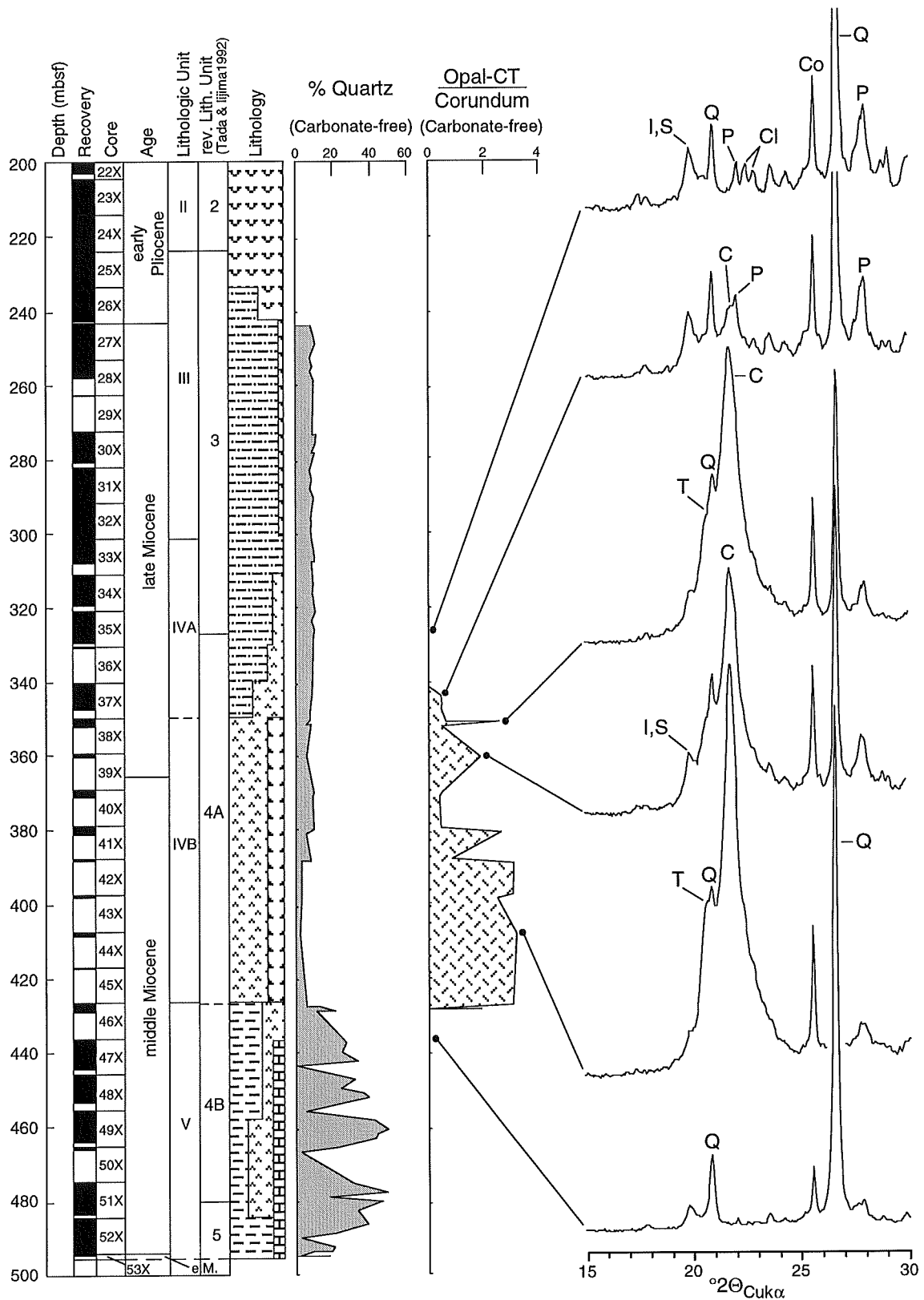


Abb. 18: Röntgendiffraktometrische Dokumentation der Opal-A/Opal-CT- und Opal-CT/Quarz-Grenze in Site 797. Deutlich ist der sich aufbauende Opal-CT-Peak zu erkennen (C = Cristoballit; T = Tridymit), der unterhalb von 430 mbsf wieder verschwindet. P bezeichnet den (202)-Plagioklas-Peak, der vermutlich zur Fehlinterpretation der Lage der Opal-A/Opal-CT-Grenze führte. I,S = Illit/Smektit, Q = Quarz, Cl = Klinoptilolith, Co = Korund. Legende zu den lithologischen Symbolen siehe Abb. 17.

Einhergehend mit den diagenetischen Veränderungen im Sediment ergibt sich auch eine Veränderung verschiedener sedimentphysikalischer Eigenschaften. Der Einfluß der Silikatdiagenese auf diese Parameter in den Sedimenten des Japanischen Meeres wurde bereits eingehend von NOBES *et al.* (1992) diskutiert. Die Autoren fanden deutliche Gradienten in verschiedenen physikalischen Parametern wie der Schallwellen-Geschwindigkeit, der Porosität, des elektrischen Widerstandes und des Al-Gehaltes in der Opal-A/Opal-CT- und in vermindertem Maße auch in der Opal-CT/Quarz-Übergangszone. Diese Veränderung der sedimentphysikalischen Eigenschaften ist auch der Grund für einen deutlich ausgeprägten seismischen Reflektor, der in weiten Bereichen der Japan-See die Opal-A/Opal-CT-Grenze markiert (HOLLER & SUYEHIRO 1992). Solche Reflektoren wurden auch schon von anderen Autoren für verschiedene Seegebiete wie z.B. dem Kontinentalhang vor der Ostküste Nordamerikas (THEIN & VON RAD 1987) und dem Maud Rücken im östlichen Weddell-Meer (BOHRMANN *et al.* 1992) beschrieben.

In Site 797 fällt vor allem der Anstieg der Schallwellen-Geschwindigkeit in 350 mbsf, also knapp unterhalb der beobachteten Opal-A/Opal-CT-Grenze, auf (Abb. 19). Die Verminderung der Porosität setzt bereits ab ca. 300 mbsf ein, was darauf hindeutet, daß vor allem Klinoptilolith und nur untergeordnet Opal-CT für die Zementation der Sedimente in diesem Tiefenintervall verantwortlich sein dürfte.

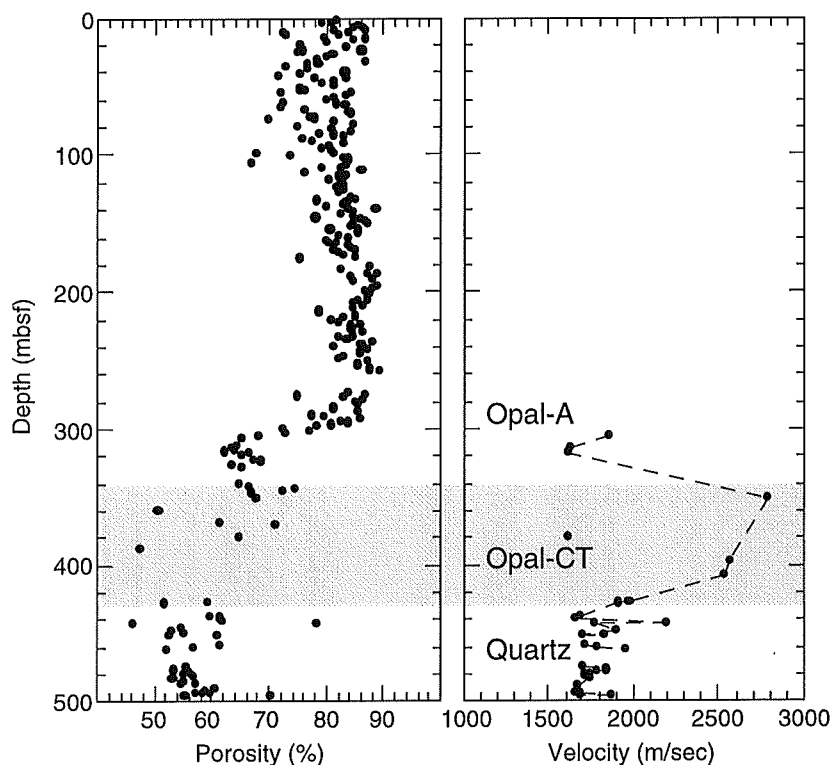


Abb. 19: Porosität und Schallwellen-Geschwindigkeiten von Site 797 (Daten aus TAMAKI *et al.* 1990). Deutlich sind die Verringerung der Porosität zwischen 300 und 320 mbsf und der Geschwindigkeitsanstieg in 350 mbsf zu erkennen. Das schattierte Feld kennzeichnet die Opal-CT-Zone. Oberhalb 300 mbsf liegen keine Geschwindigkeitsdaten für diese Bohrung vor.

Klinoptilolith tritt in den Sedimenten von Site 797 zwischen 299 und 444 mbsf (Proben 797/32X/05/105-107 bis 797/47X/05/135-137) auf. Unterhalb dieser Tiefe war weder röntgendiffraktometrisch noch unter dem REM das Vorkommen von Zeolithen

nachzuweisen. Dies deutet darauf hin, daß entweder das Stabilitätsfeld für dieses Mineral verlassen wurde, oder daß es aufgrund anderer lithologischer oder chemischer Voraussetzungen nicht zur Bildung von Klinoptilolith kommen konnte. Da am unteren Ende des Zeolith-führenden Intervalls keine deutliche Veränderung der Lithologie oder des Sediment-Chemismus zu erkennen ist, ist anzunehmen, daß das physikalische Stabilitätsfeld für Klinoptilolith in Site 797 vollständig durchteuft wurde.

Die d-Werte des (020)-Reflexes schwanken zwischen 8.998 und 8.916 Å, wobei kein deutlicher Tiefentrend hin zu größeren oder kleineren Gitterebenenabständen zu erkennen ist. Auffällig ist, daß, wie auch schon in den beiden anderen Bohrungen, Klinoptilolith bereits in Teufen auftritt, in denen noch kein Opal-CT nachzuweisen ist. In Site 797 beginnt das Klinoptilolith-führende Intervall ca. 45 m oberhalb der Opal-A/Opal-CT-Grenze (Site 672: 25 m; Site 762: 35 m). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den REM-Beobachtungen und deutet darauf hin, daß es schon vor der Opal-CT-Transformation zur Kristallisation von Klinoptilolith im Sediment kam.

#### **Diagenetische Mineralvergesellschaftungen**

Die vorherrschenden authigenen Neubildungen in Site 797 sind Klinoptilolith, Opal-CT und Quarz. In den diagenetischen Aggregaten sind immer wieder auch authigene Tonmineralphasen, Baryt und vereinzelt auch Pyrit zu finden.

Authigener Klinoptilolith ist unter dem REM, wie auch schon in den Röntgendiffraktogrammen ab 299 mbsf zu erkennen. Kurz oberhalb dieser Tiefe (Probe 797/32X/03/140-142; 296 mbsf) zeigen die Oberflächen der Opal-A-Skelette kieseliger Mikroorganismen zwar Korrosionsspuren, die ein Merkmal der dort stattfindenden Opallösung sind (Taf. 4/1), jedoch kam es nicht zur Kristallisation diagenetischer Silikatphasen. Ab 299 m Tiefe finden sich jedoch bereits Aggregate aus Tonmineralen und authigenen Klinoptilolith-Kristallen, die Kantenlängen von bis zu 30 µm aufweisen (Taf. 4/2). Dies deutet darauf hin, daß die Klinoptilolith-Kristallisation in Site 797 keinen graduellen Übergang darstellt, sondern daß es sich hier um eine relativ abrupt einsetzende diagenetische Front im Sediment handeln muß. Aufgrund der Form der diagenetischen Aggregate ist zu erkennen, daß die Klinoptilolith-Kristalle zumeist in Foraminiferen-Schalen oder den Gerüsten kieseliger Mikroorganismen wuchsen (Taf. 4/3, 4/5). In entkarbonatisierten Proben ist oft die detaillierte Oberflächenmorphologie der Foraminiferen-Schalen als Abdruck auf den Kristallflächen zu erkennen (Taf. 4/4). Im tieferen Teil der Bohrung (ab ca. 430 mbsf; Proben 797/46X/01/96-98 und 797/47X/05/135-137) ist zu erkennen, daß Klinoptilolith-Aggregate, teilweise zusammen mit authigenem Quarz, den Porenraum ausfüllen und so zur Zementation der Sedimente beitragen, was sich in einer Abnahme der Porosität widerspiegelt (NOBES *et al.* 1992).

Die Klinoptilolith-Kristalle zeigen auch in Site 797 zumeist den typischen prismatischen Habitus mit pyramidalen Enden, wobei in einzelnen Proben jedoch auch



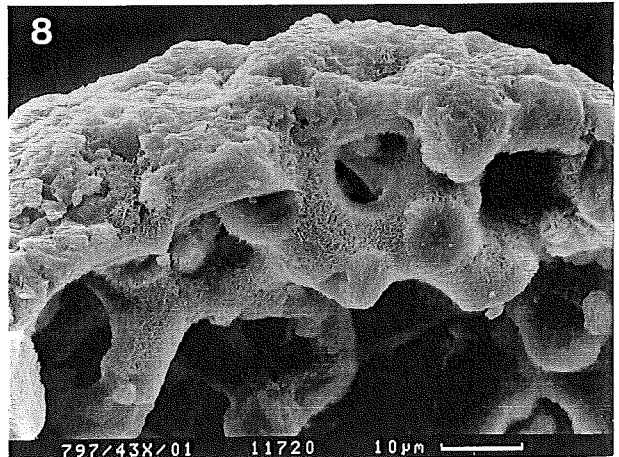
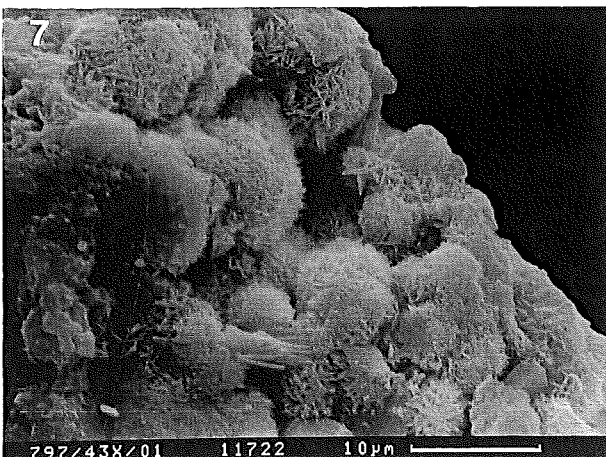
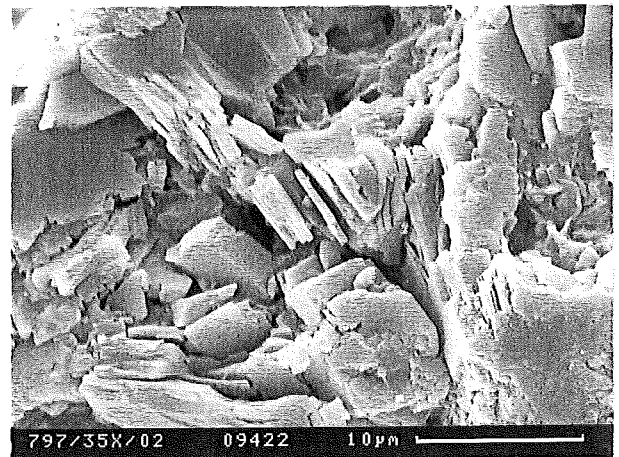
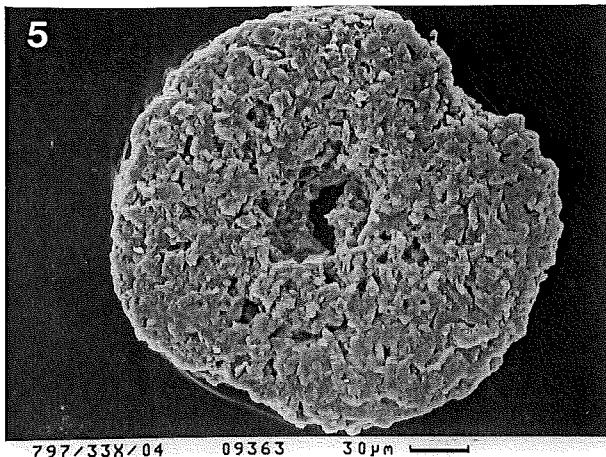
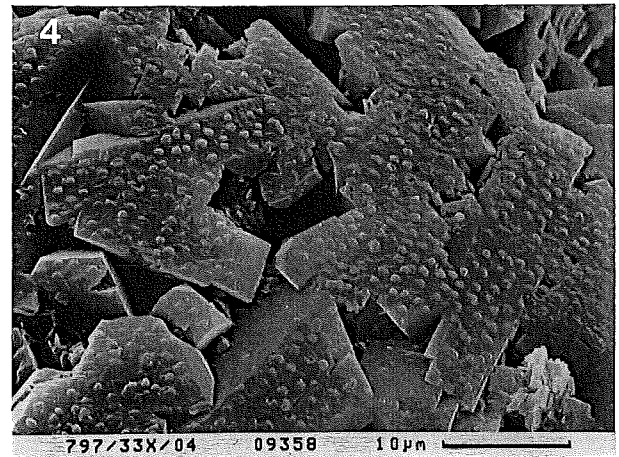
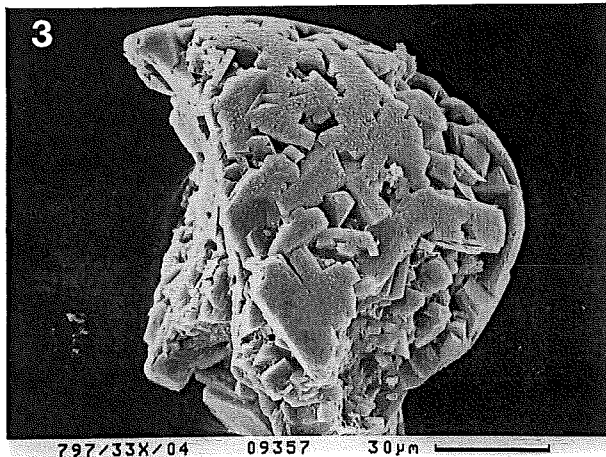
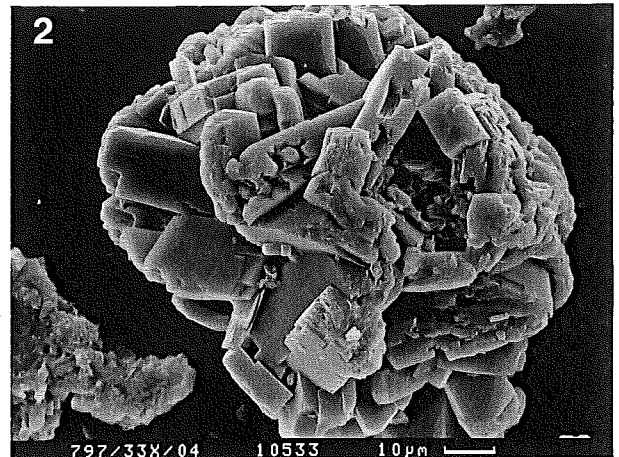
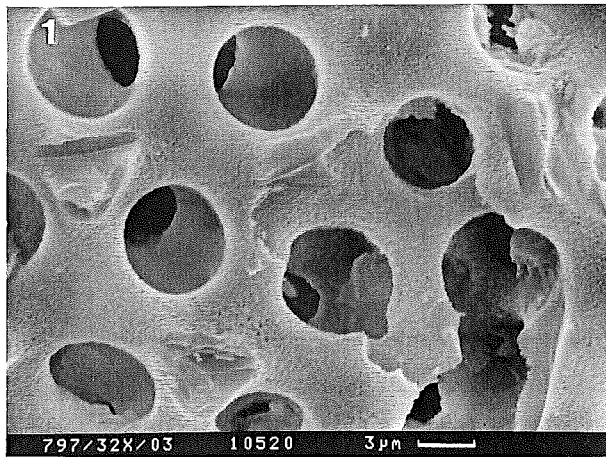
eine eher plättchenförmige Ausbildung zu beobachten ist (z.B. 797/35X/02/70-72; Taf. 4/6). Dieser Habitus wird durch die perfekte Spaltbarkeit von Klinoptilolith nach (010) hervorgerufen und ist die typische Kristallform dieses Minerals in vielen natürlichen Vorkommen (z.B. Creede, Colorado; Hector, Kalifornien; GOTTARDI & GALLI 1985). Die Kristalle selbst zeigen wie auch schon in den anderen untersuchten Bohrungen zahlreiche Wachstumsunterbrechungen.

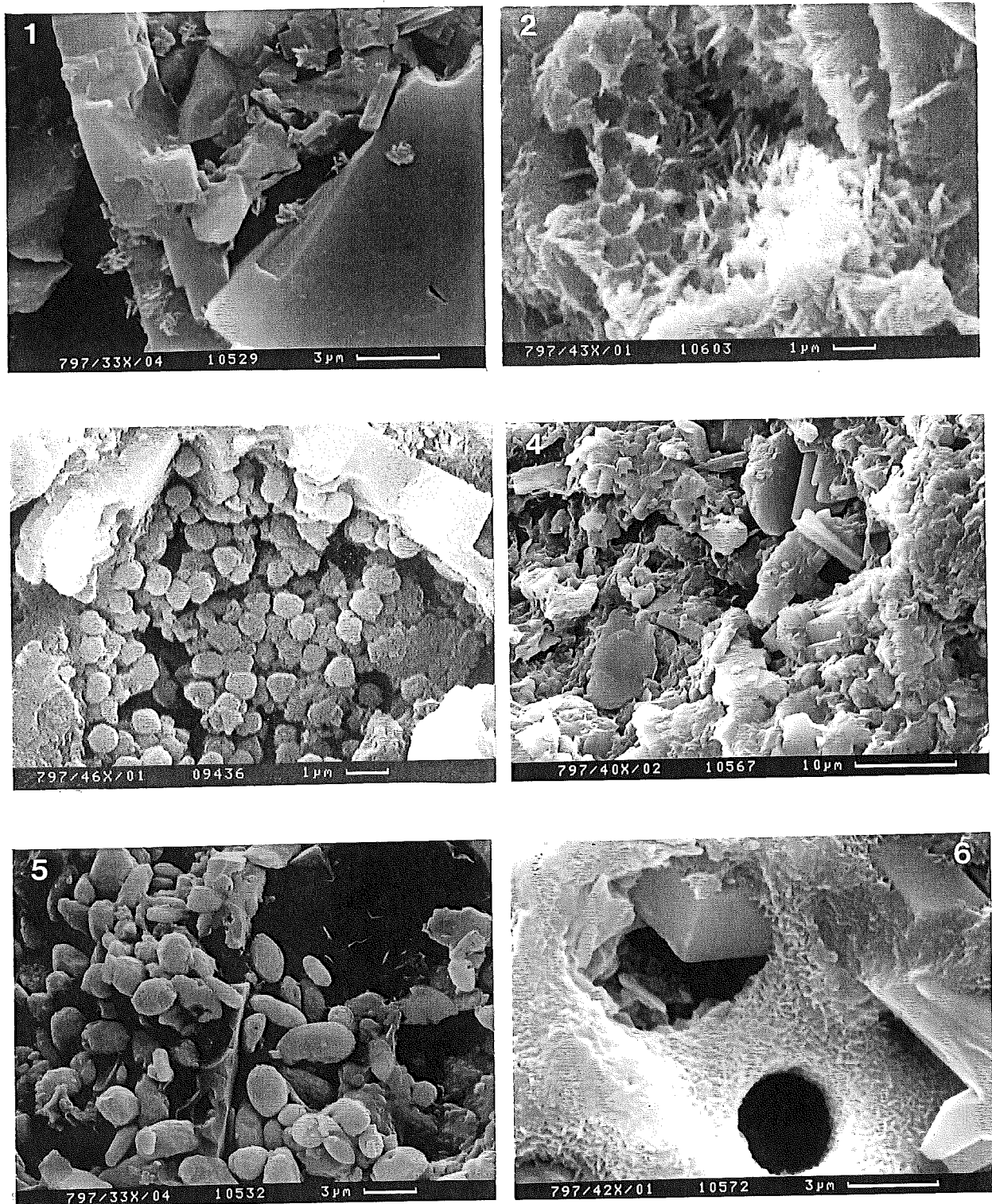
Opal-CT bildet ab einer Tiefe von 343 mbsf (Probe 797/37X/03/50-52) 1-5  $\mu\text{m}$  große Lepisphären oder ersetzt die Gerüststrukturen silikatischer Mikroorganismen (Taf. 4/7, 4/8). Im Gegensatz zu den Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen Analyse fanden sich bereits oberhalb der eigentlichen Opal-A/Opal-CT-Grenze in einer Probe (797/33X/04/140-142; 307 mbsf) initiale Opal-CT-Lepisphären, die auf den Oberflächen von Klinoptilolith-Kristallen aufwachsen. Sie erreichen einem maximalen Durchmesser von nur ca. 0.5  $\mu\text{m}$  und bestehen aus wenigen, gebogenen Opal-CT-Kristallen, die morphologisch nur schwer von Tonmineralen unterscheidbar sind (Taf. 5/1). Allerdings handelt es sich bei dieser Opal-CT-Bildung quantitativ offensichtlich um einen untergeordneten Prozeß, da kein Opal-CT in den XRD-Analysen nachweisbar ist und auch unter dem REM in keiner weiteren Probe oberhalb der Opal-A/Opal-CT-Grenze gefunden werden konnte.

Unter dem REM erkennt man ein Maximum der Opal-CT-Bildung in 398 m Tiefe (Probe 797/43X/01/70-72). Die bis zu 5  $\mu\text{m}$  großen Lepisphären bestehen hier aus einer Vielzahl von geraden Opal-CT-Plättchen, die unregelmäßige, zerlappte Ränder aufweisen, was auf eine langsame Kristallisation in offenen Porenräumen hindeutet (BOHRMANN 1988). Nur selten sind noch Reste des primären Biogenopals, z.B. in Form von stark zerbrochenen und bereits teilweise in Opal-CT umgewandelten Deckmembranen von Diatomeen zu beobachten (Taf. 5/2).

---

**Tafel 4:** Klinoptilolith- und Opal-CT-Bildung in Bohrung 797. (1) Korrodierter Opal-A eines Radiolarien-Skeletts mit angerauhter Oberfläche (Probe 797/32X/03/140-142; 296 mbsf). (2) Diagenetisches Aggregat aus teilweise idiomorphen Klinoptilolith-Kristallen (Probe 797/33X/04/140-142; 307 mbsf). (3) Authigener Klinoptilolith füllt Foraminiferen-Gehäuse (Proben 797/35X/02/70-72; 323 mbsf und 797/33X/04/140-142; 307 mbsf). (4) Detail von (3). Abdruck der Schalenstruktur der Innenwand eines Foraminiferen-Gehäuses auf den Oberflächen authigener Klinoptilolith-Kristalle. Höckermuster auf der Oberfläche gibt deutlich die Lochstruktur der Foraminiferenschale wider (Probe 797/33X/04/140-142; 307 mbsf). (5) Vollständiger Ersatz einer Diatomee durch Klinoptilolith (Probe 797/33X/04/140-142; 307 mbsf). (6) Plättchenförmiger Klinoptilolith, hervorgerufen durch die perfekte Spaltbarkeit dieses Minerals nach (010) (Probe 797/35X/02/70-72; 323 mbsf). (7) Große Opal-CT-Lepisphären (Probe 797/43X/01/70-72; 398 mbsf). (8) *In situ*-Ersatz eines Radiolarien-Skeletts durch Opal-CT (Probe 797/43X/01/70-72; 398 mbsf).





**Tafel 5:** Authigene Minerale in Bohrung 797. (1) Kleine Opal-CT-Lepisphären wachsen auf den Oberflächen von Klinoptilolith-Kristallen (Probe 797/33X/04/140-142; 307 mbsf). (2) Rest einer Diatomeenschale mit typischem hexagonalem Muster, bereits teilweise in Opal-CT umgewandelt (Probe 797/43X/01/70-72; 398 mbsf). (3) Authigener Quarz füllt den verbleibenden Porenraum im tieferen Teil der Bohrung (Probe 797/46X/01/96-98; 428 mbsf). (4) Authigener Smektit und hypidiomorphe Klinoptilolith-Kristalle (Probe 797/40X/02/60-62; 371 mbsf). (5) Authigene Barytkristalle (Probe 797/33X/04/140-142; 307 mbsf). (6) Klinoptilolith wächst im Porenraum eines bereits zu Opal-CT umgewandelten Radiolarien-Skeletts (Probe 797/42X/01/8-10; 388 mbsf).



Unterhalb von 428 mbsf ist unter dem REM kein Opal-CT mehr nachweisbar und authigener Quarz ist die stabile  $\text{SiO}_2$ -Phase. Dieses abrupte Verschwinden von Opal-CT und ebenso plötzliche Auftreten von Quarz spricht für den von NOBES *et al.* (1992) postulierten geringmächtigen (< 1 m) Übergangsbereich zwischen der Opal-CT- und Quarz-Zone in Site 797. Die authigenen Quarz-Kristalle zeigen xenomorphe Kornformen, so daß EDX-Analysen zur eindeutigen Identifikation herangezogen werden mußten. Es handelt sich zumeist um rundliche, irregulär begrenzte Körner, die einen Durchmesser von 0.5 bis 1  $\mu\text{m}$  erreichen (Taf. 5/3) und die intergranularen Porenräume von Tonmineralaggregaten zementieren. Man erkennt außerdem Quarzüberzüge auf den Mineralaggregaten, die sich ebenfalls aufgrund ihrer unregelmäßigen und xenomorphen Kornform oft nur mit Hilfe von EDX-Analysen eindeutig bestimmen ließen. Pseudomorphosen von Quarz nach Opal-CT, wie sie von RIECH & VON RAD (1979) beschrieben wurden, konnten in Site 797 nicht beobachtet werden. Dies spricht dafür, daß die Opal-CT/Quarz-Transformation ebenfalls in Form einer Lösungs-/Wiederausfällungs-Reaktion verlief, die für diesen Diageneseschritt auch schon von WILLIAMS *et al.* (1985) gefordert wurde.

Bei den authigenen Tonmineralen in Site 797 dürfte es sich nach den eigenen Beobachtungen und nach den Daten von TADA & IJIMA (1992) vor allem um Smektit handeln. Die Tonminerale treten als 1-2  $\mu\text{m}$  große Kristalle zusammen mit Klinoptilolith und Opal-CT in Form von diagenetischen Aggregaten auf (Taf. 5/4). Die Vergesellschaftung der Tonminerale mit Klinoptilolith und Opal-CT, sowie die fehlende Korrelation von Smektit mit anderen detritischen Mineralen wie Feldspäten oder Kaolinit TADA & IJIMA (1992) sprechen für die authigene Natur der Smektite in Site 797.

Authigener Baryt wurde nur in einer Probe (797/33X/04/140-142; 307 mbsf) beobachtet und bildet ovale, hypidiomorphe Kristalle (Taf. 5/5), die entlang ihrer Längsachse Größen von 3-4  $\mu\text{m}$  erreichen. Die Position dieser Probe befindet sich nahe der Basis der Sulfatreduktionszone in Site 797 (vgl. Kap. 6.2), so daß unterhalb von 307 mbsf keine authigenen Barytkristalle mehr zu erwarten waren, was sich durch die rasterelektronenmikroskopische Analyse auch bestätigte. Die Phasenbeziehung zwischen Klinoptilolith und Baryt zeigt, daß die Barytbildung dem Klinoptilolith-Wachstum vorausging (Taf. 5/5). Das Auftreten von authigenem Baryt nahe der Basis der Sulfatreduktionszone deutet auf das Vorhandensein einer sog. "Barytfront" (VON BREYMANN *et al.* 1992) in Site 797 hin, wie sie auch in den Sedimenten der ODP-Bohrung 799, die ebenfalls im Yamato-Becken abgeteuft wurde, von TORRES *et al.* (1996) beschrieben wurde (siehe Kap. 6.2).

Pyrit ist unter dem REM vor allem im tieferen Teil des untersuchten Intervalls zu beobachten (z.B. Probe 797/47X/05/135-137; 443 mbsf), tritt jedoch in den Röntgendiffraktogrammen und nach den Daten von TADA & IJIMA (1992) in der gesamten sedimentären Abfolge von Site 797 auf. Die sonst für Pyrit typische framboidale

Ausbildung war nicht zu beobachten, vielmehr zeigt sich eine intensive Zementation des Sediments durch xenomorphe Pyritkristalle.

Aus der Kombination der röntgendiffraktometrischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen kann für Bohrung 797 eine Bildungsabfolge von

- ① Baryt    ② Smektit    ③ Klinoptilolith    ④ Opal-CT    ⑤ Quarz

rekonstruiert werden. Die Bildung von authigenem Baryt an der Basis der Sulfatreduktionszone ist einem relativ frühen Diagenesestadium zuzuordnen und ging der Bildung der silikatischen Mineralphasen voraus. Wie auch schon in Site 762 bildet Smektit die erste authigene Silikatphase. So verursacht er zahlreiche Wachstumsunterbrechungen in Klinoptilolith-Kristallen (Taf. 5/4) und tritt auch in den XRD-Analysen von TADA & IJIMA (1992) bereits in den quartären Sedimenten von Site 797 auf. Seine Bildung wird hier hauptsächlich auf die Umwandlung vulkanischer Gläser zurückgeführt, die in Form von Aschelagen bis in eine Tiefe von ca. 200 mbsf häufig im Sediment auftreten (TAMAKI *et al.* 1990). Da Smektit allerdings auch in den aschefreien Intervallen der Bohrung auftritt und die Gerüste kieseliger Mikroorganismen ersetzt, dürfte das zur Bildung der authigenen Smektite notwendige Si zumindest zum Teil durch die Opal-A-Lösung bereitgestellt werden.

Klinoptilolith bildet zunächst ohne Opal-CT diagenetische Aggregate, wobei vor allem bei entkarbonatisierten Proben deutlich wird, daß das Wachstum der Klinoptilolith-Kristalle bevorzugt in den Kammern von Foraminiferen oder innerhalb der Gerüststrukturen kieseliger Organismen stattfand (Taf. 4/3, 4/5). Die Paragenese Opal-CT + Klinoptilolith zeigt wiederum sowohl das Aufwachsen von Opal-CT-Lepisphären auf den Klinoptilolith-Kristallen, als auch Klinoptilolith-Kristalle, die erst nach der Opal-A/CT-Transformation in den Porenräumen der Gerüststrukturen wuchsen (Taf. 5/1, 5/6). Offensichtlich handelt es sich hierbei, wie auch schon in den anderen beiden Bohrungen, um eine fortdauernde Bildung dieser beiden Mineralphasen, nach einer zeitlich der Opal-CT-Bildung vorausgegangenen, initialen Klinoptilolith-Kristallisation.

Authigener Quarz füllt ab einer Tiefe von 428 mbsf die verbliebenen Porenräume und wächst auf den Oberflächen von Klinoptilolith-Kristallen auf, stellt also die im untersuchten Intervall als letztes ausgeschiedene diagenetische Silikatphase. Die Paragenese Opal-CT + Quarz ist in keiner der untersuchten Proben zu finden, so daß die Natur des Überganges zwischen diesen beiden Si-Phasen in Site 797 nicht eindeutig zu bestimmen ist. Jedoch wird von vielen Autoren (z.B. PISCIOTTO 1981; WILLIAMS *et al.* 1985), wie auch schon für die Opal-A/Opal-CT-Transformation, eine Lösungs-/Wiederausfällungs-Reaktion bei der Opal-CT/Quarz-Transformation vermutet.

#### 4.4 Klinoptilolith-Bildung in den untersuchten Bohrungen

Eine der am häufigsten gemachten Beobachtungen zum Vorkommen authigener Zeolithe im marinen Bereich ist deren Genese aus vulkanogenem Material (z.B. IJIMA 1978; AOYAGI & KAZAMA 1980; OGIHARA & IJIMA 1989, 1990; VITALI *et al.* 1995). Heulandit, die Ca-reichere Variante der Mischungsreihe soll sich demnach aus basaltischen Gläsern bilden, während Klinoptilolith, das alkalreichere Mischungsmitglied aus stärker rhyolitischen Vulkanoklastika entsteht. Die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials steuert hierbei auch die Zusammensetzung der neugebildeten Zeolithe (OGIHARA & IJIMA 1990).

Das Auftreten von authigenem Klinoptilolith in aschenfreien, pelagischen Sedimenten, veranlaßte verschiedene Autoren andere Vorstellungen zur Zeolithgenese zu entwickeln. So schließen BOLES & WISE (1978) aus der Homogenität in der chemischen Zusammensetzung der von ihnen untersuchten Zeolithe, sowie aus der Beobachtung, daß Klinoptilolith Skelettstrukturen von Radiolarien ersetzt, daß vor allem die Si-Konzentration des Porenwassers die Zeolithbildung steuert. NATHAN & FLEXER (1977) und FENNER (1981) schlossen aus der auffälligen negativen Korrelation von biogenem Opal und Klinoptilolith, daß das für die Zeolithbildung notwendige Si durch Opallösung bereitgestellt wurde. In Sedimenten der ODP-Bohrung Leg 115 im westlichen Indischen Ozean fanden HEMPEL & BOHRMANN (1990) ebenfalls eine Beziehung zwischen Opallösung und dem Auftreten von authigenem Klinoptilolith. Sie beobachteten eine zeitliche Bildungsabfolge von zunächst Opal-CT und Klinoptilolith als später gebildete Mineralphase, wobei hier ebenfalls die Si-Konzentration bzw. das Si/Al-Verhältnis des Porenwassers die Steuergrößen für den Diageneseverlauf darstellen sollen. Ein solcher Bildungsmechanismus wird auch von verschiedenen anderen Autoren für die Klinoptilolith-Genese in Tiefseesedimenten beschrieben (BERGER & VON RAD 1972; RIECH & VON RAD 1979; BOHRMANN *et al.* 1989).

Ein weiterer Entstehungsmechanismus ist die Zeolithbildung durch die submarine, hydrothermale Alteration von Sedimenten, zumeist in Verbindung mit Pb-Zn-Cu-Lagerstätten des Kuroko-Typs (UTADA *et al.* 1974; IJIMA 1978). Allerdings ist dieser Bildungstyp regional und auf spezielle geologische Konfigurationen, wie z.B. die *Green Tuff* Region nordöstlich von Honshu (Japan) begrenzt und somit für die Mehrzahl der marinen Zeolith-Vorkommen ohne Bedeutung.

Bisherige Vorstellungen zur Bildung von Klinoptilolith in marinen Sedimenten lassen sich also prinzipiell in drei Bildungsmechanismen unterteilen:

- Zeolithbildung durch submarine, hydrothermale Alteration von Sedimenten, zumeist in Verbindung mit Pb-Zn-Cu-Lagerstätten des Kuroko-Typs (UTADA *et al.* 1974; IJIMA 1978).

- Die Genese aus sauren vulkanischen Gläsern durch Reaktion des vulkanogenen Materials mit dem umgebenden Porenwasser (z.B. IJIMA 1978; AOYAGI & KAZAMA 1980; OGIHARA & IJIMA 1989, 1990; VITALI *et al.* 1995).
- Die Kristallisation von Klinoptilolith im Zuge diagenetischer Porenwasser-Reaktionen, wobei als Silikatquelle vorwiegend die Lösung biogener Opalskelette dient (BERGER & VON RAD 1972; BOLES & WISE 1978; NATHAN & FLEXER 1977; RIECH & VON RAD 1979; FENNER 1981; BOHRMANN *et al.* 1989; HEMPEL & BOHRMANN 1990; GINGELE & SCHULZ 1993).

### Hydrothermale Prozesse

Die Entstehung von Klinoptilolith durch hydrothermale Prozesse kann aufgrund der regionalen Verhältnisse in den Untersuchungsgebieten ausgeschlossen werden. Site 672 liegt östlich der Barbados Ridge Subduktionszone über altem, oberkretazischem Basement. Die Sedimentmächtigkeiten betragen hier ca. 800 m. Site 762 befindet sich auf dem Exmouth Plateau vor der NW-Küste Australiens, einem kontinentalen Krustenblock, der von ca. 10 km mächtigen phanerozoischen Sedimenten überlagert wird (HAQ *et al.* 1990). Hydrothermale Aktivitäten sind aus keinem der beiden Gebiete beschrieben worden. Auch aus dem Yamato-Becken des Japanischen Meeres (Site 797), dessen Hauptöffnungsphase vor ca. 18 Ma beendet war, womit auch die vulkanische Aktivität zum Erliegen kam (TAMAKI *et al.* 1990), sind keine hydrothermalen Phänomene bekannt.

### Alteration vulkanischer Gläser

Vulkanogene Sedimentkomponenten konnten in den untersuchten Intervallen der Bohrungen nicht nachgewiesen werden. Zwar treten in den drei Sites immer wieder Aschelagen auf, ihre Verteilung steht jedoch nicht im Zusammenhang mit den Zeolith-Vorkommen. So sind in Site 672 Aschelagen auf pleistozäne bis miozäne Sedimente beschränkt. Unterhalb der Miozän/Oligozän-Grenze (ca. 210 mbsf) tritt kein vulkanischer Detritus mehr auf (MASCLE *et al.* 1988), wogegen das Einsetzen von Klinoptilolith erst ab einer Tiefe von 343 mbsf zu beobachten ist.

In den karbonatischen Sedimenten von Site 762 treten, laut den an Bord von JOIDES *Resolution* durchgeführten Smear Slide-Beschreibungen, lediglich in der lithologischen Einheit III (265-555 mbsf) akzessorische Mengen von vulkanischem Glas auf. Zum einen würden diese Mengen jedoch kaum ausreichen um eine Zeolith-Bildung in der beobachteten Intensität hervorzurufen, zum anderen sind die unmittelbar während der Bohrung durchgeführten Smear Slide-Analysen nicht immer verlässlich (siehe Kap. 2), was dazu führt, daß gerade akzessorisch auftretende Sedimentkomponenten oftmals nicht richtig erfaßt werden.

In Site 797 treten Aschelagen vor allem in den quartären und pliozänen Sedimenten (bis ca. 175 mbsf) auf, wogegen in dem vorwiegend miozänen Intervall zwischen 175 und

480 mbsf keine vulkanogenen Komponenten beschrieben wurden. Dieses Minimum wird von CADET & FUJIOKA (1980) und TAMAKI *et al.* (1990) als Ausdruck einer verminderten vulkanischen Aktivität im Bereich des Japanischen Meeres im Mittleren und Oberen Miozän interpretiert und nicht als Folge einer diagenetischen Umwandlung primär vorhandener Aschen. Das Klinoptilolith-führende Intervall in Site 797 (299-434 mbsf; Mittleres und Oberes Miozän) fällt genau in diese Zeit vulkanischer Ruhe.

Gegen die Klinoptilolith-Bildung durch Alteration vulkanischer Gläser spricht schließlich auch die Form der diagenetischen Aggregate, die oft das Innere von Foraminiferenkammern vollständig ausfüllten und nach dem Auflösen der karbonatischen Schalen für eine Steinkernerhaltung sorgen (Taf. 1/1, 1/2, 4/3). Teilweise erkennt man auf den Mineraloberflächen auch noch die Abdrücke der Schalenstruktur der Kammerinnenwände (Taf. 4/4).

### **Klinoptilolith-Bildung in den untersuchten Bohrungen**

Aus der Kombination der petrographischen Beobachtungen an den Sedimenten der ODP-Sites 672, 762 und 797 kann nun zunächst ein Diagenesepfad für die Bildung von authigenem Klinoptilolith in den untersuchten Bohrungen abgeleitet werden. Die geochemischen Parameter, die die Klinoptilolith-Bildung beeinflussen, werden im Anschluß an dieses Kapitel diskutiert.

Auffällig ist, daß Klinoptilolith in allen drei Bohrungen 25-45 m oberhalb der Opal-A/Opal-CT-Grenze auftritt. In den Sedimenten von Site 762 wird zudem deutlich, daß die Bildung von kleinen Klinoptilolith-Kristallen vor allem an den Innenwänden von Foraminiferen-Kammern einsetzte, ohne daß es zur Opal-CT-Kristallisation kam. Die Gerüste kieseliger Mikroorganismen sind in diesem Stadium noch in ihrer ursprünglichen Opal-A-Struktur erhalten, jedoch zeigen die Skelettelemente bereits deutliche Anzeichen fortschreitender Opalkorrosion (Taf. 4/1; Probe 797/32X/03/140-142). Dieses initiale Stadium der Klinoptilolith-Bildung war in den Bohrungen 672 und 797 weniger deutlich zu beobachten, jedoch zeigt die Steinkernerhaltung von Foraminiferen-Gehäusen, daß es auch dort zur Kristallisation von Klinoptilolith in Foraminiferen-Kammern kam (Taf. 1/1, 1/2, 4/3). Das Wachstum von Klinoptilolith in Foraminiferengehäusen wurde auch schon von VANNUCCI *et al.* (1992) in Sedimenten im Bereich der Kreide/Tertiär-Grenze in SE-Spanien dokumentiert. Die Autoren forderten jedoch dennoch eine Bildung aus der Umwandlung vulkanischer Gläser.

Wie auch die Opalskelette, zeigen die karbonatischen Gehäuse von Foraminiferen bereits deutliche Lösungsspuren (Taf. 3/1), was darauf hindeutet, daß sowohl die für die Klinoptilolith-Bildung erforderlichen  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ -Konzentrationen als auch genügend hohe Gehalte von Erdalkali-Ionen im Porenwasser durch Opal- bzw. Karbonatlösung erreicht wurden. Möglicherweise bilden sich im Inneren von Foraminiferen-Gehäusen spezielle "microenvironments" aus, in denen die Bedingungen für die Klinoptilolith-Kristallisation



besonders günstig sind. Ein ähnlicher Prozeß, nämlich die Bildung solcher "chemischer Nischen" in marinen Aggregaten wird auch für die Baryt-Bildung in der Wassersäule diskutiert (z.B. NÜRNBERG 1995). Allerdings kann eine Klinoptilolith-Kristallisation auch im intergranularen Porenraum stattfinden, wie das Aufwachsen von Klinoptilolith auf Quarzkörnern in Site 672 zeigt (Taf. 1/3).

Unterhalb der Opal-A/CT-Grenze erkennt man, daß die Opal-CT-Lepisphären sowohl auf den Klinoptilolith-Kristallen aufwachsen, als auch von ihnen umwachsen werden (Taf. 1/4, 1/5, 3/3, 3/4, 5/1, 5/6). Offensichtlich kristallisierte Opal-CT nun auf den Oberflächen initialer Klinoptilolithe und wurde während des Weiterwachsens der Zeolithe von ihnen umschlossen. Dies deutet auf eine parallele Bildung von Opal-CT und Klinoptilolith unterhalb der Opal-A/CT-Grenze hin. In allen drei Bohrungen kam es also zu einer prä-Opal-CT-Kristallisation von Klinoptilolith und nachfolgend zum parallelen Weiterwachsen dieser beiden Mineralphasen.

Der Grund für das Einsetzen der Opal-CT-Kristallisation liegt in der fortschreitenden Opallösung und der somit ansteigenden  $H_4SiO_4$ -Konzentration im Porenwasser. Dafür spricht auch, daß die Opal-A-Skelette von Diatomeen und Radiolarien in diesem Stadium der Diagenese bereits vollständig in Opal-CT umgewandelt oder aufgelöst wurden. Die Unterschiede in den relativen Anteilen von Klinoptilolith und Opal-CT in den so gebildeten diagenetischen Aggregaten (Taf. 1/2) sind vermutlich auf kleinräumige Variationen in der Porenwasserzusammensetzung zurückzuführen.

Die von verschiedenen Autoren beschriebene Bildungsabfolge von Opal-CT vor Klinoptilolith (z.B. RIECH & VON RAD 1979; VON RAD 1979; BOHRMANN *et al.* 1989; HEMPEL & BOHRMANN 1990) und die daraus gefolgerte Bildung von Klinoptilolith aus einem durch Opal-CT-Kristallisation an gelöstem Si verarmten Porenwasser bestätigte sich in den untersuchten Bohrungen nicht. Die beobachtete Paragenese ähnelt vielmehr der von LANDER & HAY (1993) gefundenen diagenetischen Mineralvergesellschaftung in den Sedimenten der tertiären White River Sequenz.

Die zahlreichen Wachstumsunterbrechungen in den Klinoptilolithen und die Beobachtung, daß es immer nur in offenen Porenräumen zur Klinoptilolith-Kristallisation kommen konnte, zeigen, daß eine authigene Klinoptilolith-Bildung offenbar nie in Form einer Verdrängungsreaktion abläuft, wie dies bei der Opal-A/CT-Transformation beobachtet werden konnte. Dies belegt auch, daß die authigene Bildung von Klinoptilolith immer mittels eines Lösungs-/Wiederausfällungs-Schrittes erfolgt und es sich dabei nicht um eine *in situ*-Transformation eines silikatischen Ausgangsmaterials handelt.

## 5. Geochemischer Stoffbestand der untersuchten Bohrungen

Neben physikalischen Steuergrößen und der Lithologie des Ausgangssedimentes kontrolliert vor allem auch die chemische Zusammensetzung von Sediment und Porenwasser die Klinoptilolith-Bildung (z.B. STONECIPHER 1978; KASTNER & STONECIPHER 1978; BOHRMANN *et al.* 1989; GINGELE & SCHULZ 1993). Um nun Aussagen zu diesen Faktoren machen zu können, und die Beeinflussung der Mineralchemie von authigenem Klinoptilolith zu dokumentieren, wurden zunächst die Klinoptilolithe untersucht und anschließend mit dem Sediment- und Porenwasser-chemismus der jeweiligen Bohrung verglichen.

In bisherigen Veröffentlichungen zum Thema Genese und Mineralchemie authigener Klinoptilolithe wurden zumeist nur sehr wenige Zeolith-Proben analysiert, die zudem noch einen relativ großen vertikalen Abstand von bis zu mehreren hundert Metern innerhalb der Bohrungen aufwiesen (z.B. OGIHARA & IJIMA 1990; OGIHARA 1994; VITALI *et al.* 1995). Um jedoch einen detaillierteren Einblick in die vertikale Variabilität der chemischen Verhältnisse zu bekommen, wurden in dieser Arbeit Klinoptilolithe in den Zeolith-führenden Intervallen erstmals kontinuierlich und mit einer Auflösung von durchschnittlich 10 m analysiert. Hierzu wurden 66 Klinoptilolith-Proben der drei bearbeiteten Bohrungen isoliert und mittels Elektronenstrahl-Mikrosondenmessungen (EMS) die Gehalte an Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe und O bestimmt. Insgesamt wurden 718 Analysen, die die in Kap. 3.3 beschriebenen Anforderungen (Gesamtsummen, Ladungsgleichgewicht) erfüllten, in der Diskussion berücksichtigt.

Diese Ergebnisse tragen in Verbindung mit den bereits vorliegenden Daten zum Porenwasser- und Gesamt-Chemismus der Sedimente der Sites 672, 762 und 797 dazu bei, die für die Klinoptilolith-Bildung relevanten geochemischen Faktoren besser verstehen zu können. Um hierbei eine den Klinoptilolith-Analysen vergleichbare Auflösung zu erreichen, wurden auch die Sediment-Daten durch eigene Messungen ergänzt.

### 5.1 Mineralogische Definition von Klinoptilolith

Klinoptilolith (allg. Formel:  $(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ) ist das Si-reiche Endglied der Zeolithe der Heulandit-Gruppe (GOTTARDI & GALLI 1985). Zur Unterscheidung von dem Ca- und Mg-reicheren Heulandit finden verschiedene Definitionen Anwendung, die zum einen auf der thermischen Stabilität der Minerale, zum anderen auf Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung von Heulandit und Klinoptilolith beruhen (Tab. 5).

Nach der Entdeckung durch SCHALLER (1932) und ersten mineralogischen Arbeiten durch ihn und HEY & BANNISTER (1934) erstellten MASON & SAND (1960) und gleichzeitig MUMPTON (1960) eine Neudefinition der Mineralphase Klinoptilolith. Nach MASON & SAND handelt es sich bei einem Mineral der Heulandit-Gruppe dann um Klinoptilolith, wenn die Summe der monovalenten Kationen (Na, K) in der Kristallstruktur

größer ist, als die der bivalenten Kationen (Ca, Mg, Sr, Ba). Nach MUMPTON dagegen handelt es sich um Klinoptilolith, wenn ein Zeolith der Heulanditgruppe eine thermische Behandlung bei 450°C für ca. 12 Stunden übersteht.

ALIETTI (1972), BOLES (1972) und ALIETTI et al. (1977) untersuchten die Beziehung zwischen der thermischen Stabilität und der chemischen Zusammensetzung verschiedener Heulandite und Klinoptilolithe und kombinierten so beide Definitionen. BOLES (1972) führte außerdem ein neues Unterscheidungskriterium ein, wobei es sich dann um Klinoptilolith handelt, wenn das Si/Al-Verhältnis bei einem Mineral der Heulandit-Gruppe  $> 4$  ist. Bei einem Verhältnis  $< 4$  würde der Name Heulandit zu vergeben sein.

Tab. 5: Überblick über die verschiedenen Definitionen für Klinoptilolith

Bearbeiter	Definition für Klinoptilolith
MUMPTON (1960)	Thermisch stabil bis 450°C
MASON & SAND (1960)	$\text{Na}+\text{K} > \text{Ca}+\text{Mg}+\text{Sr}+\text{Ba}$
BOLES (1972)	$\text{Si}/\text{Al} > 4$
ALIETTI (1972)	$\text{Si}/\text{Al} > 5.1-5.2$ $\text{biv.}/\text{monov.} = 0.37-0.16$
ALIETTI et al. (1977)	$\text{Si}/\text{Al} > 3.78$

Aufgrund dieser etwas verwirrenden Nomenklatur läßt sich also keine allgemeingültige Definition des Begriffes Klinoptilolith geben. In der vorliegenden Arbeit wird zur Abgrenzung von Klinoptilolith gegenüber Heulandit eine Kombination der Definitionen von MASON & SAND (1960) und BOLES (1972) verwendet (Abb. 20).

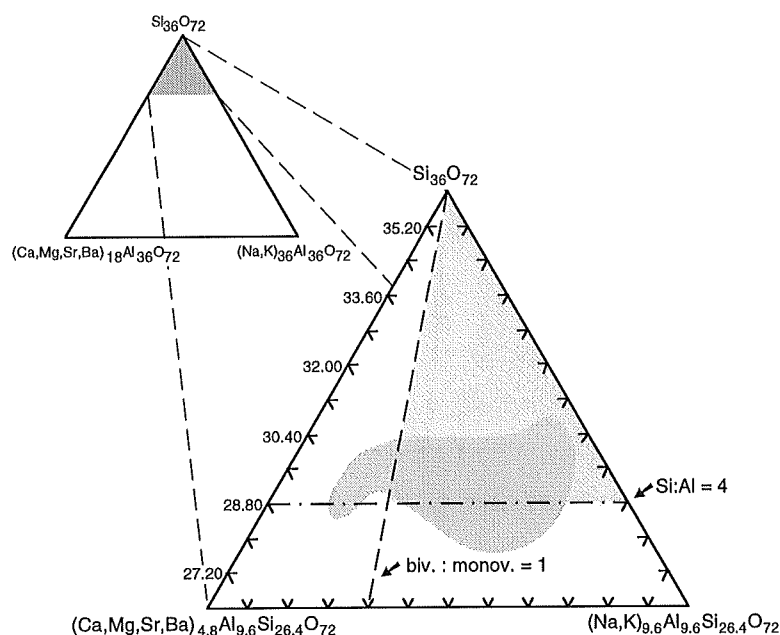


Abb. 20: Lage des kompositionellen Feldes für Klinoptilolith im oberen Teil des Dreiecks  $\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$  -  $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Sr},\text{Ba})_{18}\text{Al}_{36}\text{O}_{72}$  -  $(\text{Na},\text{K})_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{72}$ . Der heller schattierte Bereich kennzeichnet die Zusammensetzung von Klinoptilolithen nach den Definitionen von MASON & SAND (1960) und BOLES (1960), das dunkler schattierte Feld charakterisiert Klinoptilolithe nach den Ergebnissen von ALIETTI et al. (1977)

Klinoptilolith nimmt eine Reihe verschiedener Kationen, wie z.B. Na, K, Ca, Mg und Ba in seiner Kristallstruktur auf. In den meisten sedimentären Klinoptilolithen ist hierbei Natrium das dominierende Kation (ALIETTI et al. 1977; GOTTARDI & GALLI 1985). In Tiefsee-Sedimenten gebildete Klinoptilolithe zeigen jedoch oft ein Vorherrschen von Kalium gegenüber den anderen Kationen der Zeolithstruktur (STONECIPHER 1978; OGIHARA & IJIMA 1990).

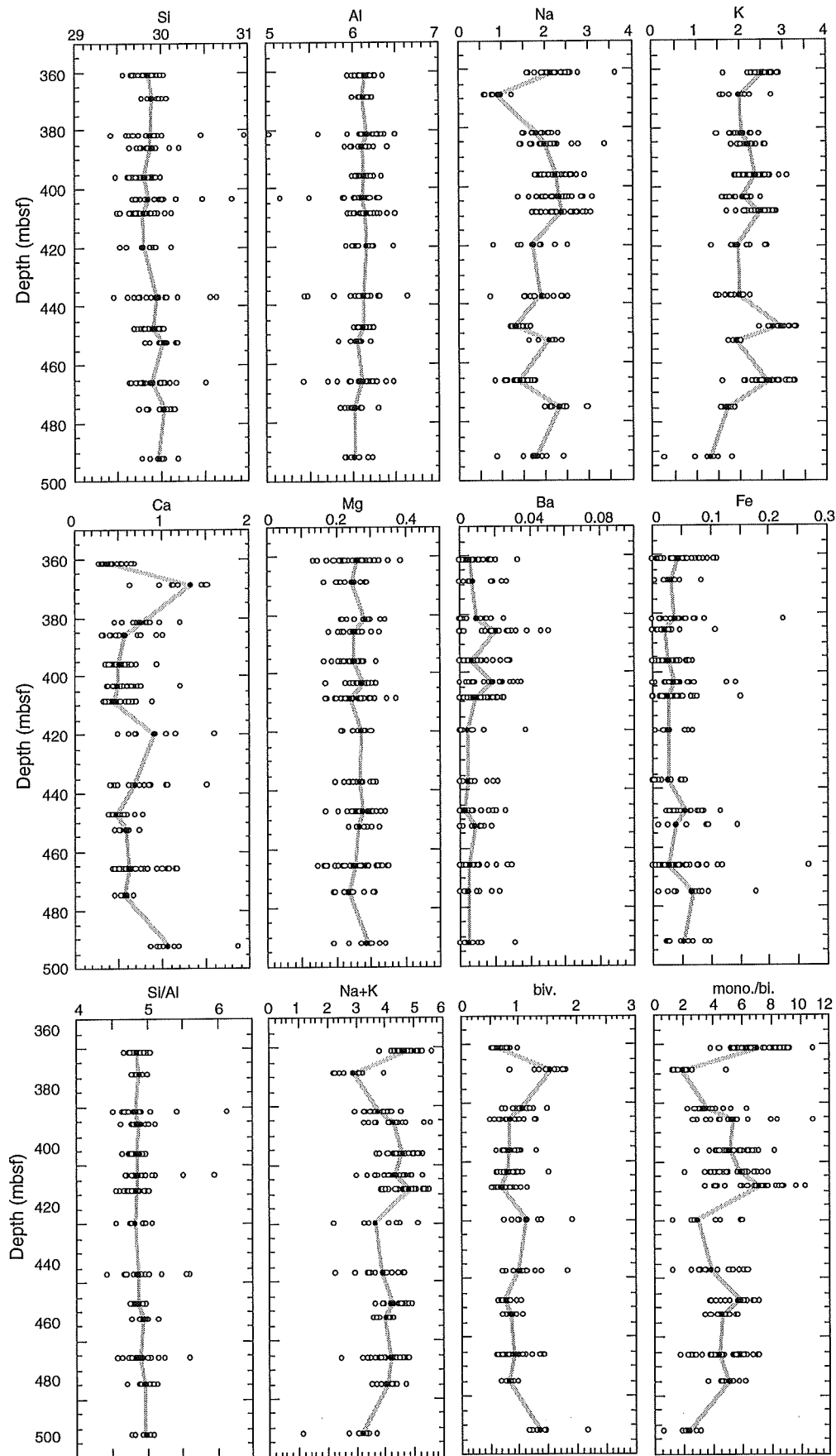
## 5.2 Mineralchemie der Klinoptilolithe

Die Ergebnisse der Mikrosondenmessungen sind in Abb. 21, 22 und 24 und im Anhang (Tab. A 2, A 3) zusammengefaßt und werden nun für jede der untersuchten Bohrungen kurz besprochen. Die Elementgehalte sind, sofern nicht anders angegeben, als molare Anteile angegeben. Sie wurden auf die stöchiometrische Formel von Klinoptilolith, also auf Basis von 72 O-Atomen, berechnet und dargestellt. Zur Verdeutlichung geochemischer Trends wurden die Medianwerte der einzelnen Proben herangezogen, da diese sich unempfindlicher gegenüber stark vom allgemeinen Trend abweichenden Werten verhalten.

### 5.2.1 Site 672

Die stöchiometrischen Gehalte der Klinoptilolithe für Si und Al schwanken zwischen 29.42 und 30.95 bzw. 5.04 und 6.63 Mol (59.74-74.01 Gew.%  $\text{SiO}_2$  bzw. 9.66-13.45 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Tab. A 2, A 3). Diese geringen kompositionellen Schwankungen spiegeln sich auch im Si/Al-Verhältnis wider. So besitzen 85% der untersuchten Klinoptilolith-Kristalle ein Si/Al-Verhältnis zwischen 4.6 und 5.0 (Abb. 21, 26). Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von STONECIPHER (1978), der ebenfalls nur geringe Schwankungen der Si/Al-Verhältnisse von Klinoptilolith aus verschiedenen Tiefsee-Sedimenten feststellte. Die Medianwerte der stöchiometrischen Si-Gehalte zeigen eine leichte Si-Zunahme mit der Tiefe an. Für Al ist in Site 672 kein signifikanter Tiefentrend zu erkennen (Abb. 21).

Die Anteile von Na+K an der Gesamtfraktion der Kationen beträgt im Durchschnitt ca. 80%, wobei K im Vergleich zu Na etwas überwiegt. Die stöchiometrischen Gehalte schwanken zwischen 0.61 und 3.63 Mol für Na (0.74-4.31 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) und 0.28 und 3.31 Mol für K (0.49-5.89 Gew.%  $\text{K}_2\text{O}$ ), bei Durchschnittswerten von 1.93 bzw. 2.27 Mol (2.27 bzw. 4.05 Gew.%). Ein deutlicher Tiefentrend läßt sich auch hier nicht erkennen (Abb. 21), zumal die Variabilität der Gehalte an Na und K in den Klinoptilolithen, wie die der meisten Elemente in Site 672, innerhalb einer Probe oft größer ist, als im gesamten untersuchten Intervall. Auffällig ist jedoch, daß die Kurven der Na- und K-Gehalte im oberen Abschnitt des Klinoptilolith-führenden Intervalls gleichläufig sind, ab ca. 420 mbsf jedoch einen gegenläufigen Trend zeigen (Abb. 21).



SITE 672

Abb. 21: Molare Anteile von Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Ba und Fe in den untersuchten Klinoptilolithen von **Site 672**. Die Einzelanalysen jeder Probe sind durch offene Symbole dargestellt. Die Linie gibt den, durch die Medianwerte (gefüllte Symbole) definierten, chemischen Tiefentrend in den Bohrungen an.

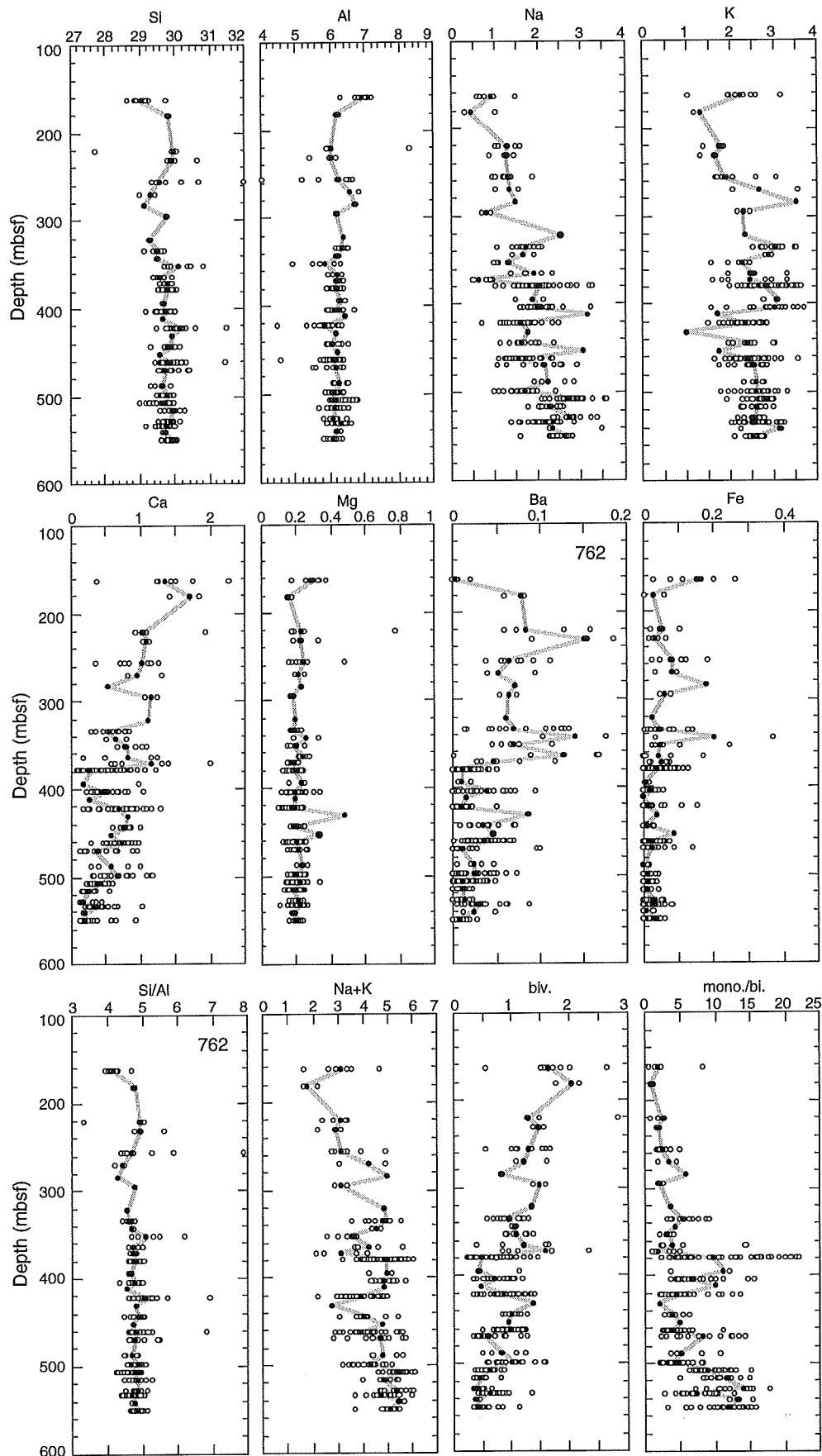
Calcium ist das dominierende Element unter den zweiwertigen Kationen der Klinoptilolithe dieser Bohrung (Abb. 21). Sein Durchschnittsgehalt liegt bei 0.63 Mol (1.33 Gew.% CaO), bei Maximal- bzw. Minimalwerten von 1.86 und 0.28 Mol (3.89-0.61 Gew.% CaO; Tab. A 2, A 3). Bedingt durch die relativ große Variabilität innerhalb einzelner Proben läßt sich auch hier kein deutlicher Tiefentrend ausmachen, jedoch deuten die Medianwerte auf leicht steigende Ca-Gehalte mit der Tiefe hin. Die Proben 672/40X/06 und 53X/06 (369 bzw. 493 mbsf) zeigen etwas erhöhte Ca-Gehalte, bei gleichzeitig niedrigeren Na- und K-Gehalten. Allerdings ist hier das Verhältnis von mono- zu bivalenten Kationen immer noch  $> 1$ . Die Gehalte von Mg, Ba und Fe in den Klinoptilolithen von Site 672 sind relativ gering. Der stöchiometrische Mg-Gehalt liegt zwischen 0.13 und 0.39 Mol (0.21 bzw. 0.59 Gew.% MgO) und ändert sich mit der Tiefe kaum. Die Ba- und Fe-Gehalte liegen im Durchschnitt unter 0.1 Gew.% BaO bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und zeigen ebenfalls keinen auffälligen Tiefentrend.

Das Verhältnis von mono- zu bivalenten Kationen schwankt in einem weiten Bereich (0.53 bis 10.92), was auch hier wieder vor allem auf die große Variabilität der Gehalte dieser Kationen innerhalb der einzelnen Proben zurückzuführen ist. Aus Abb. 21 erkennt man allerdings, daß oberhalb von ca. 415 mbsf Na und K stärker dominierend sind als unterhalb dieser Tiefe.

### 5.2.2 Site 762

Die stöchiometrischen Gehalte für Si und Al schwanken zwischen 27.72 und 31.97 Mol, bzw. 4.05 und 8.29 Mol (Anhang: Tab. A 3). Die Variabilität dieser beiden Elemente ist somit etwas größer als in Site 672. Betrachtet man jedoch die Si/Al-Verhältnisse, so erkennt man auch hier nur relativ geringe kompositionelle Schwankungen. Das Si/Al-Verhältnis von 73% der untersuchten Klinoptilolithe schwankt zwischen 4.6 und 5.0 (Abb. 22, 26). Wieder zeigen die Medianwerte leicht steigende Si-Gehalte mit der Tiefe an. Al läßt keinen signifikanten Tiefentrend erkennen.

Na und K stellen durchschnittlich, wie auch schon in Site 672, ca. 80% der gesamten Kationen, wobei K mit einem durchschnittlichen stöchiometrischen Gehalt von 2.55 Mol (4.51 Gew.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) gegenüber Na (1.91 Mol bzw. 2.23 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) überwiegt (Anhang Tab. A 2, A 3). Dies kann auf eine preferentielle Fraktionierung von K gegenüber den anderen zur Verfügung stehenden Kationen während des Kristallwachstums zurückgeführt werden (BOLES & WISE 1978). Trotz relativ großer Variabilitäten innerhalb der einzelnen Proben zeigt sich ein deutlicher Trend hin zu ansteigenden Na- und K-Gehalten und somit auch zu höheren Summen der monovalenten Kationen mit der Tiefe (Abb. 22). Dieser Trend scheint für Na etwas ausgeprägter zu sein als für K, was dazu führt, daß sich im tieferen Abschnitt der Bohrung, ab ca. 500 mbsf, die Gehalte von Na und K fast völlig angeglichen haben (Abb. 22).



SITE 762

Abb. 22: Molare Anteile von Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Ba und Fe in den untersuchten Klinoptilolithen von **Site 762**. Die Einzelanalysen jeder Probe sind durch offene Symbole dargestellt. Die Linie gibt den, durch die Medianwerte (gefüllte Symbole) definierten, chemischen Tiefentrend in den Bohrungen an.

Wie auch in Site 672 ist Ca das dominierende zweiwertige Element in der Klinoptilolith-Struktur. Die stöchiometrischen Gehalte schwanken zwischen 0.08 und 2.28 Mol (0.17 bis 4.44 Gew.%), bei einem Durchschnittsgehalt von 0.60 Mol (1.23 Gew.%). Für Ca, wie auch für die Summe der bivalenten Kationen, ist ein gegenläufiger Trend zu den Na- und K-Gehalten, also eine Abnahme mit der Tiefe von durchschnittlich 2.89 Mol (163 mbsf) auf 0.60 Gew.% (551 mbsf) zu erkennen (Abb. 22). Dieser Trend zeichnete sich qualitativ auch schon während der Messungen mit der EDX-Einheit des Rasterelektronenmikroskopes ab (vgl. Kap. 4.2) und wurde hier bestätigt.

Die stöchiometrischen Gehalte an Mg liegen zwischen 0.10 und 0.78 Mol (0.16 bis 1.13 Gew.%) und zeigen im Tiefenprofil keine charakteristischen Schwankungen (Abb. 22). Obwohl die Ba-Gehalte mit durchschnittlich 0.18 Gew.% in Site 762 relativ niedrig sind, tauchen besonders im flacheren Teil des Klinoptilolith-führenden Intervalls (bis 360 mbsf) immer wieder Kristalle auf, die annähernd 1 Gew.% BaO (max. 0.98 Gew.% BaO) in ihre Kristallstruktur eingebaut haben (Abb. 22). Diese für Klinoptilolith ungewöhnlich hohen Ba-Gehalte werden zusammen mit Ergebnissen von Site 797 gesondert in Kap. 6 diskutiert. Die stöchiometrischen Gehalte an Fe liegen zumeist unter 0.1 (Durchschnitt: 0.10 Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und zeigen kein signifikantes Verteilungsmuster (Abb. 22).

Das Verhältnis von mono- zu bivalenten Kationen spiegelt die Trends für die einzelnen Elemente dieser Gruppe wider (Abb. 22). Zwischen 163 und ca. 370 mbsf liegt das  $1+2+$  -Verhältnis durchschnittlich bei 3.3, ab ca. 370 mbsf bei 8.1, hervorgerufen vor allem durch die Zunahme von Na und K bei gleichzeitiger Abnahme von Ca (Abb. 22). Betrachtet man die Verhältnisse der Mittelwerte von Na, K und den bivalenten Kationen getrennt, so zeigt sich ein deutlicher Tiefentrend von zunächst vor allem Ca-reicheren Klinoptilolithen hin zu stärker K- und schließlich auch Na-betonten Kristallen (Abb. 23).

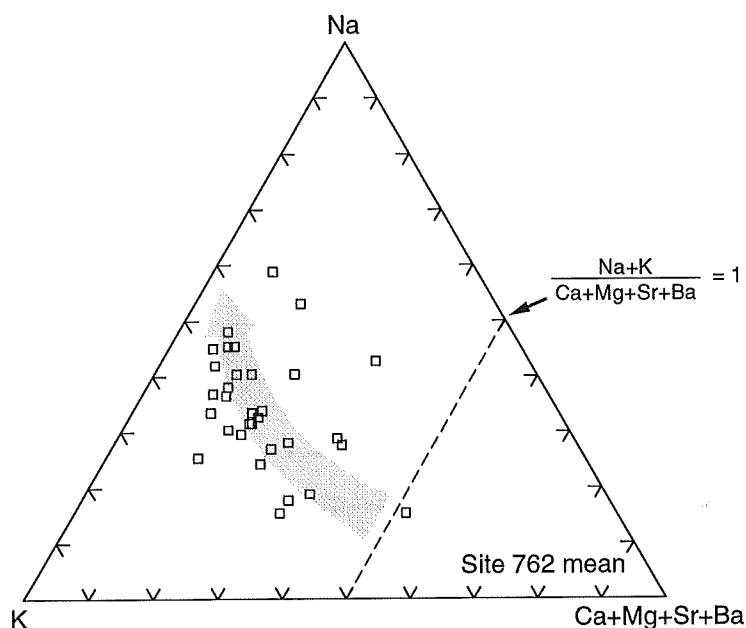


Abb. 23: Dreiecksdiagramm mit den Molverhältnissen der austauschbaren Kationen in der Klinoptilolith-Struktur der Zeolithe von Site 762. Der Pfeil gibt den Tiefentrend der  $\text{Na/K}/(\text{Ca+Mg+Sr+Ba})$ -Verhältnisse an.



### 5.2.3 Site 797

Die stöchiometrischen Gehalte für Si und Al schwanken zwischen 27.79 und 30.12 Mol, bzw. 5.87 und 7.81 Mol (Anhang Tab. A 3). Die Variabilität der Si/Al-Verhältnisse ist mit 74 % der Werte zwischen 4.2 und 4.8 etwas größer als in den Bohrungen 672 und 762 (Abb. 24, 26). Die Si- und Al-Gehalte liegen jedoch in dem für marine Klinoptilolithe normalem Bereich. In Abb. 24 erkennt man einen Trend hin zu etwas höheren Al-Gehalten der Klinoptilolithe mit zunehmender Tiefe und somit, bei gleichzeitig abnehmenden Si-Gehalten, eine Abnahme der Si/Al-Verhältnisse von durchschnittlich 4.86 auf 4.24 in 443 m Tiefe. Probe 797/43X/01 liegt hier mit deutlich niedrigeren Si- und höheren Al-Gehalten etwas außerhalb dieses allgemeinen Trends (Abb. 24).

Der Anteil von Na+K an der Gesamtfraction der Kationen beträgt in Site 797 im Durchschnitt ca. 82% , wobei hier Na, im Gegensatz zu den beiden anderen Bohrungen, mit einem stöchiometrischen Gehalt von durchschnittlich 2.76 Mol (3.20 Gew.% Na<sub>2</sub>O) im Vergleich zu K mit durchschnittlich 1.71 Mol (3.04 Gew.% K<sub>2</sub>O) häufiger in die Klinoptilolith-Struktur eingebaut wurde (Abb. 24). Im oberen Teil des Klinoptilolith-führenden Intervalls, zwischen 300 und 330 mbsf, zeigen die Na-Werte eine generelle Zunahme, um dann bis in 350 mbsf wieder deutlich abzunehmen. Ab dieser Tiefe, bis zur Basis der Klinoptilolith-Zone, ist dann wieder ein Trend hin zu zunehmenden Na-Werten zu beobachten (Abb. 24). Kalium zeigt, mit Ausnahme sehr niedriger K-Gehalte von nur 0.43 Gew.% in Probe 797/43X/01, keinen signifikanten Tiefentrend. Auch aus der Summe der monovalenten Kationen läßt sich kein charakteristischer Trend ableiten, zumal hier die Variabilität innerhalb der einzelnen Proben oft größer ist, als die Schwankungsbreite innerhalb des gesamten Tiefenintervalls.

Im Gegensatz zu den beiden Bohrungen 672 und 762 sind die stöchiometrischen Durchschnittsgehalte von Ca und Mg fast identisch (Ca: 0.40 Mol; Mg: 0.41 Mol). Allerdings weisen einige Proben wesentlich höhere Ca-Gehalte auf (maximal 1.93 Mol bzw. 3.66 Gew.% CaO). Die Mg-Gehalte erreichen nur Maximalwerte von 1.26 Gew.% MgO bzw. stöchiometrische Gehalte von 0.89 Mol. Aus Abb. 24 erkennt man eine leichte Zunahme der Ca-Gehalte mit der Tiefe, wobei hier die Werte innerhalb einzelner Proben wieder eine relativ große Variabilität aufweisen. Die Mg-Gehalte zeigen diesen deutlichen Tiefentrend nicht (Abb. 24).

Die Ba-Gehalte in den untersuchten Zeolithen liegen im Mittel bei 0.65 Gew.% BaO, wobei jedoch vor allem im Bereich zwischen 300 und 330 mbsf Gehalte von bis zu 1.83 Gew.% auftreten (Anhang: Tab. A 2, Abb. 24). Diese für Klinoptilolith ungewöhnlich hohen Ba-Werte werden in Kap. 6 gesondert diskutiert. Unterhalb von 330 mbsf gehen die Ba-Gehalte auf Werte um 0.4 Gew.% zurück.

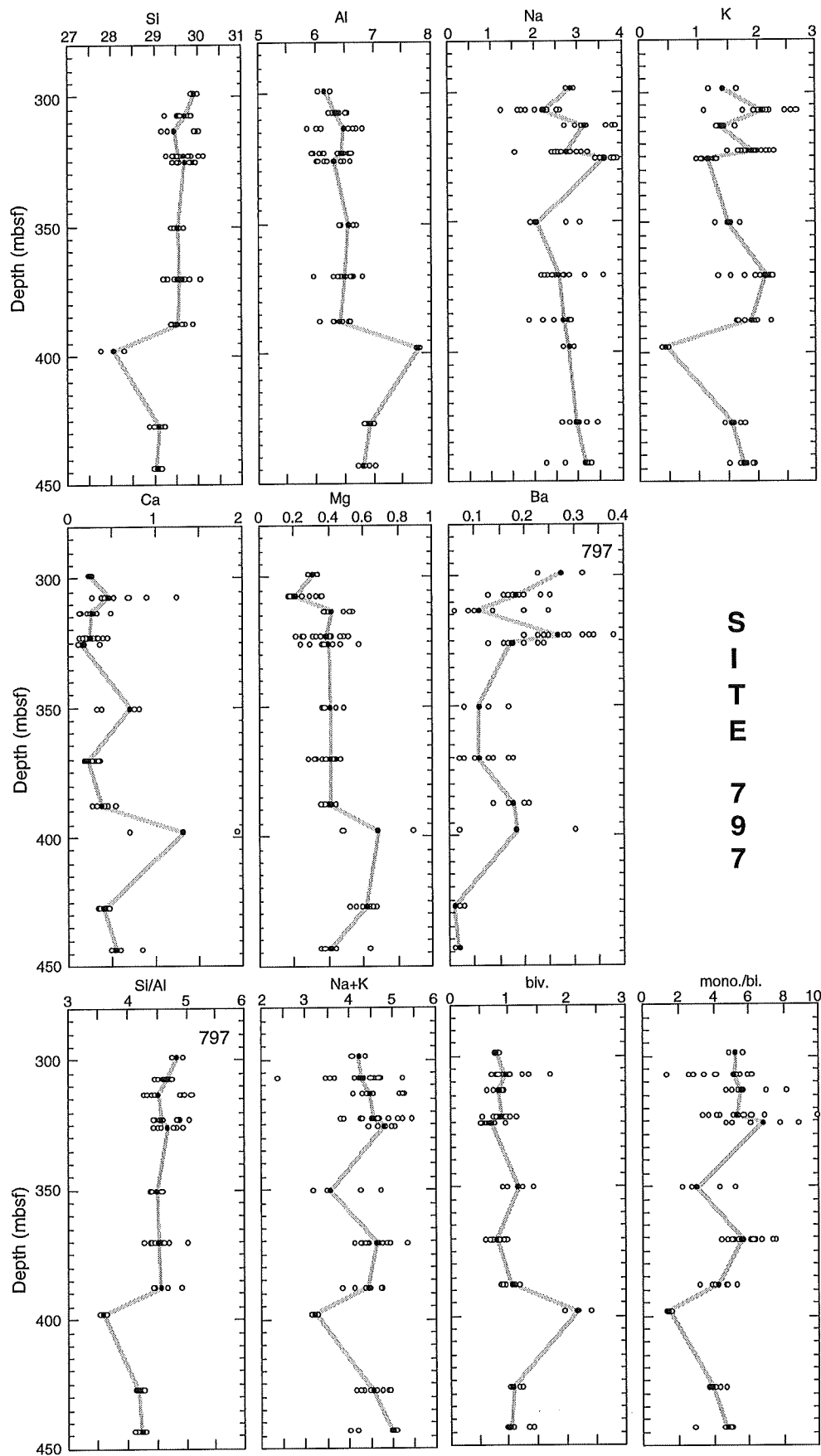


Abb. 24: Molare Anteile von Si, Al, Na, K, Ca, Mg, und Ba in den untersuchten Klinoptilolithen von Site 797. Die Einzelanalysen jeder Probe sind durch offene Symbole dargestellt. Die Linie gibt den, durch die Medianwerte (gefüllte Symbole) definierten, chemischen Tiefentrend in den Bohrungen an.

Für das Verhältnis zwischen mono- und bivalenten Kationen (Abb. 24) läßt sich kein signifikanter Tiefentrend erkennen. Vor allem im oberen Teil des Klinoptilolith-führenden Intervalls schwanken die Werte innerhalb der einzelnen Proben so stark (z.B. 3.78-9.93; 797/35X/02), daß sich kein verlässlicher Tiefentrend ableiten läßt. Auch die in allen Plots der Abb. 21-24 verwendeten Medianwerte, die relativ unempfindlich gegenüber Extremwerten sind, zeigen hier keinen einheitlichen Trend.

### 5.3 Vergleich der Bohrungen

Abbildung 25 zeigt die Lage der analysierten Klinoptilolithe in einem  $\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$  -  $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Sr},\text{Ba})_{18}\text{Al}_{36}\text{O}_{72}$  -  $(\text{Na},\text{K})_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{72}$  - Dreiecksdiagramm nach ALIETTI *et al.* (1977). Daraus geht hervor, daß, mit Ausnahme von vier Einzelkristallen, alle untersuchten Zeolithe innerhalb des, durch die Definitionen von MASON & SAND (1960), BOLES (1972) und ALIETTI *et al.* (1977) abgegrenzten Bereiches für Klinoptilolith liegen (vgl. Abb. 20).

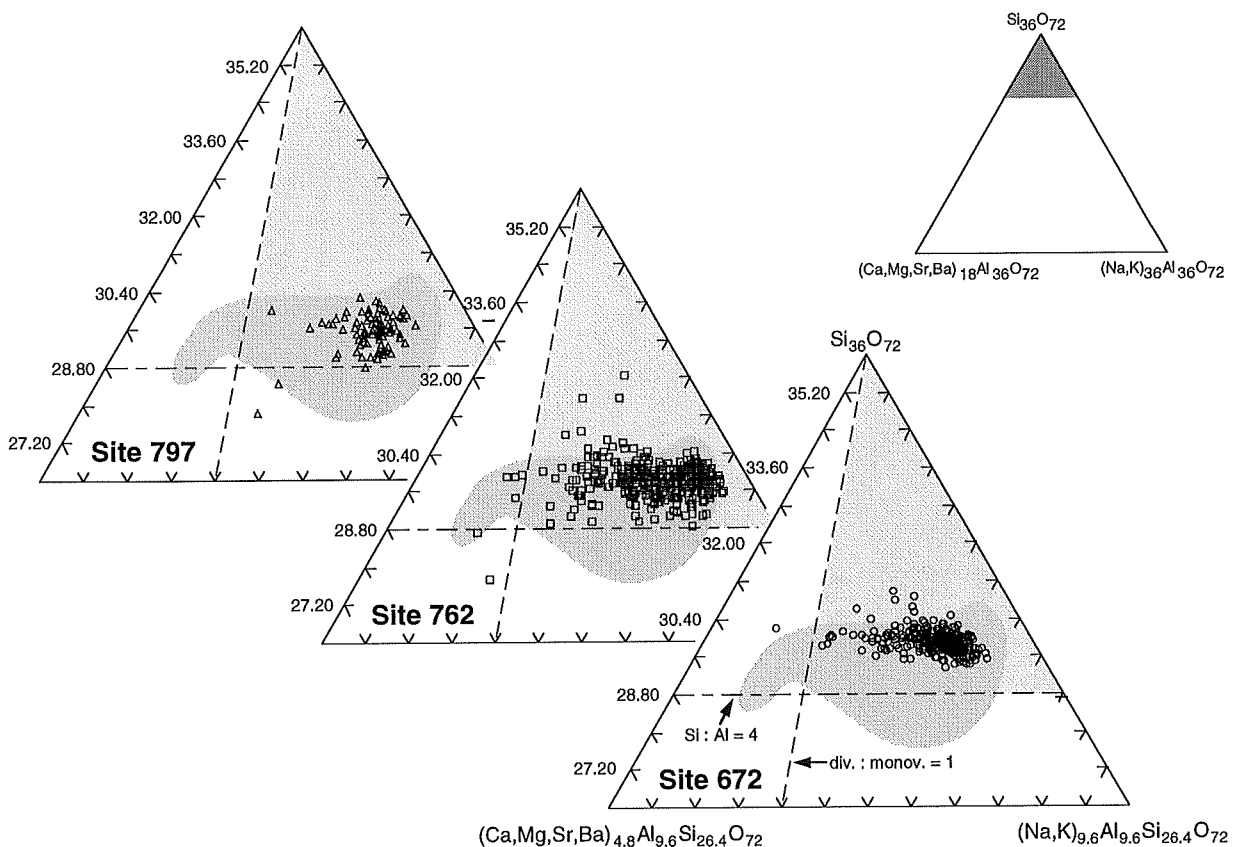


Abb. 25: Dreiecksdiagramme nach ALIETTI *et al.* (1977) zeigen die chemische Zusammensetzung der untersuchten Zeolithe. Gestrichelte Linien markieren die Grenzen zwischen Heulandit und Klinoptilolith nach MASON & SAND (1960) mit  $\text{biv./monov.} = 1$  und BOLES (1972) mit  $\text{Si/Al} = 4$ . Das dunkler schattierte Feld charakterisiert Klinoptilolithe nach den Ergebnissen von ALIETTI *et al.* (1977).

Auch bei den vier außerhalb des Klinoptilolith-Feldes liegenden Analysen handelt es sich um Klinoptilolith. In Site 672 sprechen dafür sowohl das Si/Al-Verhältnis von 4.98 als auch die Lage direkt an der Grenze des von ALIETTI *et al.* (1977) für "Gruppe III

Heulandite" (Klinoptilolithe) definierten Feldes (Abb. 25). In Bohrung **762** waren immer wieder vereinzelte Aufwüchse von faserigen Zeolithen auf den Klinoptilolith-Kristallen beobachtet worden (vgl. Kap. 4.2), die zu einer "Verunreinigung" der Probe geführt haben könnten. Handelte es sich bei diesen Zeolithen wie vermutet um Erionit, der ein Si/Al-Verhältnis von 3-4 aufweist (GOTTARDI & GALLI 1985), so stünde dies in guter Übereinstimmung mit dem niedrigen Si/Al-Verhältnis von 3.21 dieser Einzelmessung. Bei den beiden Analysen von Site **797** handelt es sich ebenfalls um Klinoptilolith, da nach Überprüfung der thermischen Konstanz nach MUMPTON (1960) und erneuter röntgendiffraktometrischer Analyse keine Veränderung der Kristallinität festzustellen war.

Die Durchschnittsgehalte der wichtigsten Elemente sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Wie schon in Kap. 5.2 erwähnt, liegen die Si- und Al-Gehalte bzw. deren Verhältnisse zueinander in einem relativ eng begrenzten Bereich. Lediglich Site 797 zeigt im Durchschnitt etwas geringere Si- bei gleichzeitig erhöhten Al-Gehalten (Abb. 26).

Tab. 6: Durchschnittsgehalte und -verhältnisse wichtiger Elemente der Klinoptilolithe aus den drei untersuchten ODP-Sites. Werte in molaren Anteilen.

ODP-Site	672	762	797
Si	29.88	29.79	29.48
Al	6.11	6.18	6.51
Na	1.93	1.91	2.76
K	2.67	2.55	1.71
Ca	0.63	0.60	0.40
Mg	0.26	0.21	0.41
Ba	0.01	0.03	0.11
Si/Al	4.89	4.83	4.54
mono./bi.	5.11	5.31	4.86
K/Na/Ca/Mg	1/0.85/0.28/0.11	1/0.75/0.23/0.08	1/1.61/0.24/0.24

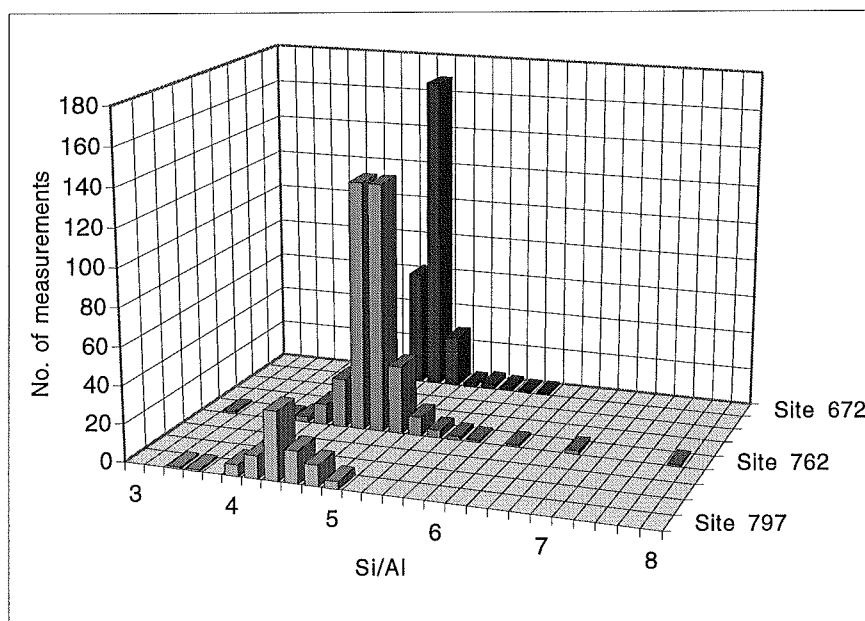


Abb. 26: Si/Al-Verhältnisse der Klinoptilolithe in den untersuchten Bohrungen.

Die stöchiometrischen Na- und K-Gehalte von Site 672 und 762 zeigen bei einer Dominanz von K nur geringe Unterschiede. Die Klinoptilolithe von Site 797 jedoch sind Na-dominiert und weisen im Vergleich zu den anderen beiden Bohrungen ein etwa umgekehrtes Verhältnis dieser beiden Kationen zueinander auf. In allen drei Bohrungen überwiegen Na und K gegenüber der Summe der zweiwertigen Kationen (Abb. 27).

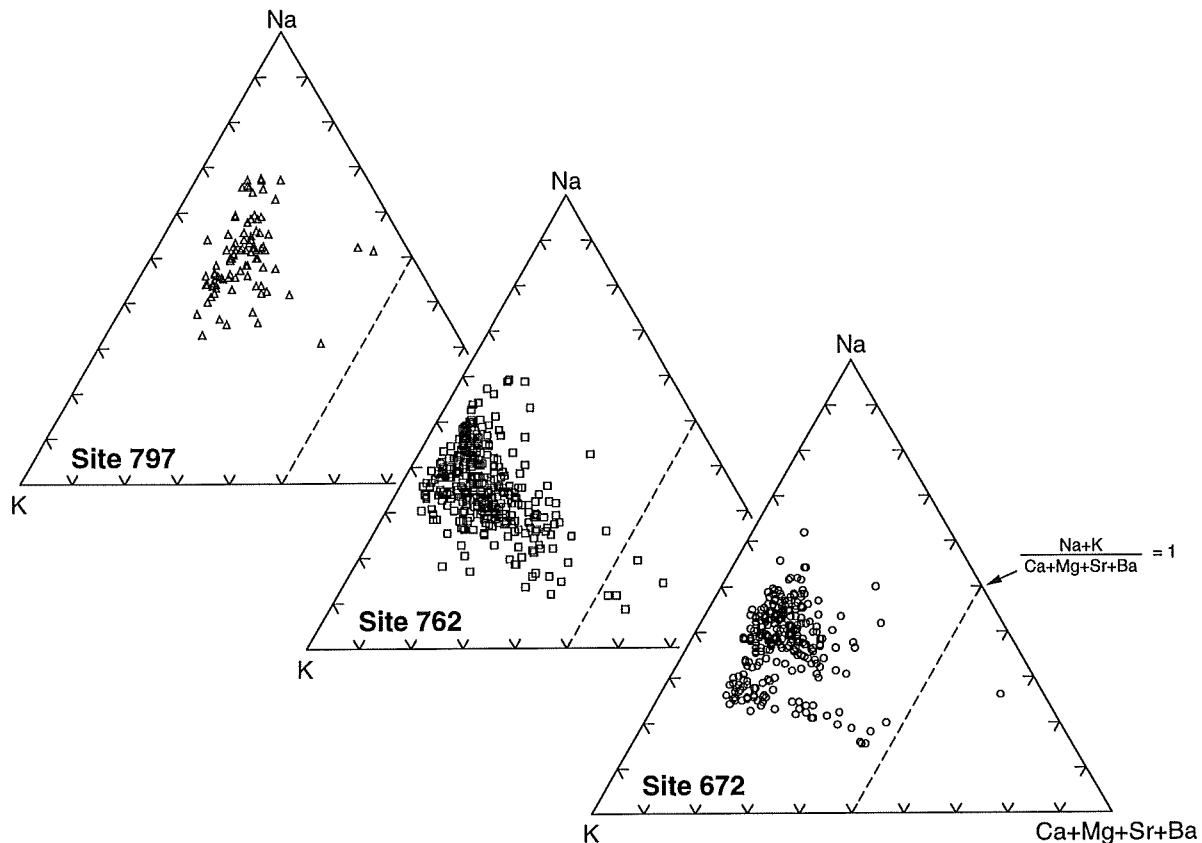


Abb. 27: Verteilung der 1- und 2-wertigen Kationen in den untersuchten Klinoptilolithen. Die gestrichelte Linie markiert die Grenze zwischen Heulandit und Klinoptilolith nach MASON & SAND (1960) mit  $\text{biv.} : \text{monov.} = 1$ .

In den Zeolithen der Bohrungen 672 und 762 dominiert Ca immer deutlich gegenüber Mg. In Site 797 dagegen wurden Ca und Mg offenbar zu fast gleichen Teilen in die Kristallstruktur eingebaut (Tab. 6). Allerdings ist die Betrachtung der Mittelwerte für Ca im Fall von Site 762 etwas irreführend, da hier im oberen Teil der Bohrung merklich erhöhte Ca-Gehalte beobachtet wurden. Die in den karbonatischen Sedimenten des Exmouth Plateaus gebildeten Klinoptilolith-Kristalle weisen maximale Ca-Gehalte von 2,28 Mol (4,44 Gew.% CaO) auf. Im Gegensatz dazu liegen die Ca-Gehalte in den beiden anderen Bohrungen bei maximal 1,86 (Site 672), bzw. 1,93 Mol (Site 797) (3,89 bzw. 3,66 Gew.% CaO).

Die Barium-Gehalte der untersuchten Klinoptilolithe schwanken sehr stark. Während in Site 672 nur maximal 0,3 Gew.% BaO in den Kristallen gefunden wurde, weisen die Zeolithe von Site 762 bis zu 0,98 Gew.%, die von Site 797 sogar bis zu 1,83 Gew.% BaO

auf. Die durchschnittlichen Verhältnisse von mono- zu bivalenten Kationen schwanken zwischen 4.86 (Site 797) und 5.31 (Site 762).

Die relativ große Variabilität, die die meisten Elemente innerhalb der einzelnen Proben zeigen (z.B. Abb. 21), ist vermutlich auf eine chemische Zonierung der Klinoptilolith-Kristalle zurückzuführen. Versuche, diese Zonierung durch Meßprofile über Einzelkristalle aufzulösen blieben erfolglos, da aufgrund von Diffusionsprozessen während der ersten Messung die nachfolgenden Analysen in einem Kristall keine zuverlässigen Werte mehr lieferten. Sowohl die niedrigen Gesamtsummen (<95 %), als auch der anhand des Ladungsausgleichs bestimmte Fehler E schlossen diese Analysen von einer weiteren Betrachtung aus.

Im allgemeinen stehen sowohl die Si- und Al-Gehalte, als auch die Gehalte und Verhältnisse der anderen Kationen der Bohrungen aus der Barbados Subduktionszone und auf dem Exmouth Plateau in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Analysen an Klinoptilolithen aus Tiefsee-Sedimenten verschiedener anderer Autoren (z.B. STONECIPHER 1978; BOLES & WISE 1978; GOTTARDI & GALLI 1985). Dies wird besonders bei einem Vergleich der K/Na/Ca/Mg-Verhältnisse mit den von BOLES & WISE (1978) publizierten Daten deutlich, die, mit Ausnahme des Calciums, sehr gut mit den eigenen Werten übereinstimmen (Tab. 7).

Tab. 7: Vergleich der K/Na/Ca/Mg-Verhältnisse mit den Daten von BOLES & WISE (1978).

Lokation	K / Na / Ca / Mg
Atlantik, Pazifik u. Ind. Ozean (BOLES & WISE 1978)	1 / 0.80 / 0.08 / 0.11
Barbados Subduktionszone	1 / 0.85 / 0.28 / 0.11
Exmouth Plateau	1 / 0.75 / 0.23 / 0.08
Yamato-Becken	1 / 1.61 / 0.24 / 0.24

Betrachtet man auch für die Bohrung aus dem Yamato Becken die durchschnittlichen K/Na/Ca/Mg-Verhältnisse der Proben und vergleicht diese mit den von BOLES & WISE (1978) publizierten Daten, so wird die relativ untypische Zusammensetzung der Zeolithe dieser Bohrung deutlich. Die Kristalle sind demnach, im Vergleich zu anderen authigenen Klinoptilolithen, im Durchschnitt an K angereichert, an Ca und Mg jedoch angereichert.

Die insgesamt dennoch relativ geringen kompositionellen Unterschiede der untersuchten Zeolithe verdeutlicht Abb. 28. Die Abbildung zeigt den Anteil von Na und K an den gesamten Alkali- und Erdalkali-Ionen, aufgetragen gegen das Si/Al-Verhältnis von Klinoptilolith. Die schattierten Felder repräsentieren die Zusammensetzung von Heulanditen aus magmatischen und Klinoptilolithen aus sedimentären Gesteinen (nach

SHEPPARD 1971). 95% der analysierten Kristalle fallen in das Feld für Klinoptilolith aus sedimentären Gesteinen, wobei die Zeolithe aus den Bohrungen 672 und 762 im Si-reicheren Teil dieses Feldes liegen. Die Proben aus dem Yamato Becken liegen aufgrund ihres etwas niedrigeren Si/Al-Verhältnisses mehr im zentralen Teil des schraffierten Bereichs. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von STONECIPHER (1978), der marine Klinoptilolithe und Phillipsite aus verschiedenen Tiefsee-Sedimenten untersuchte.

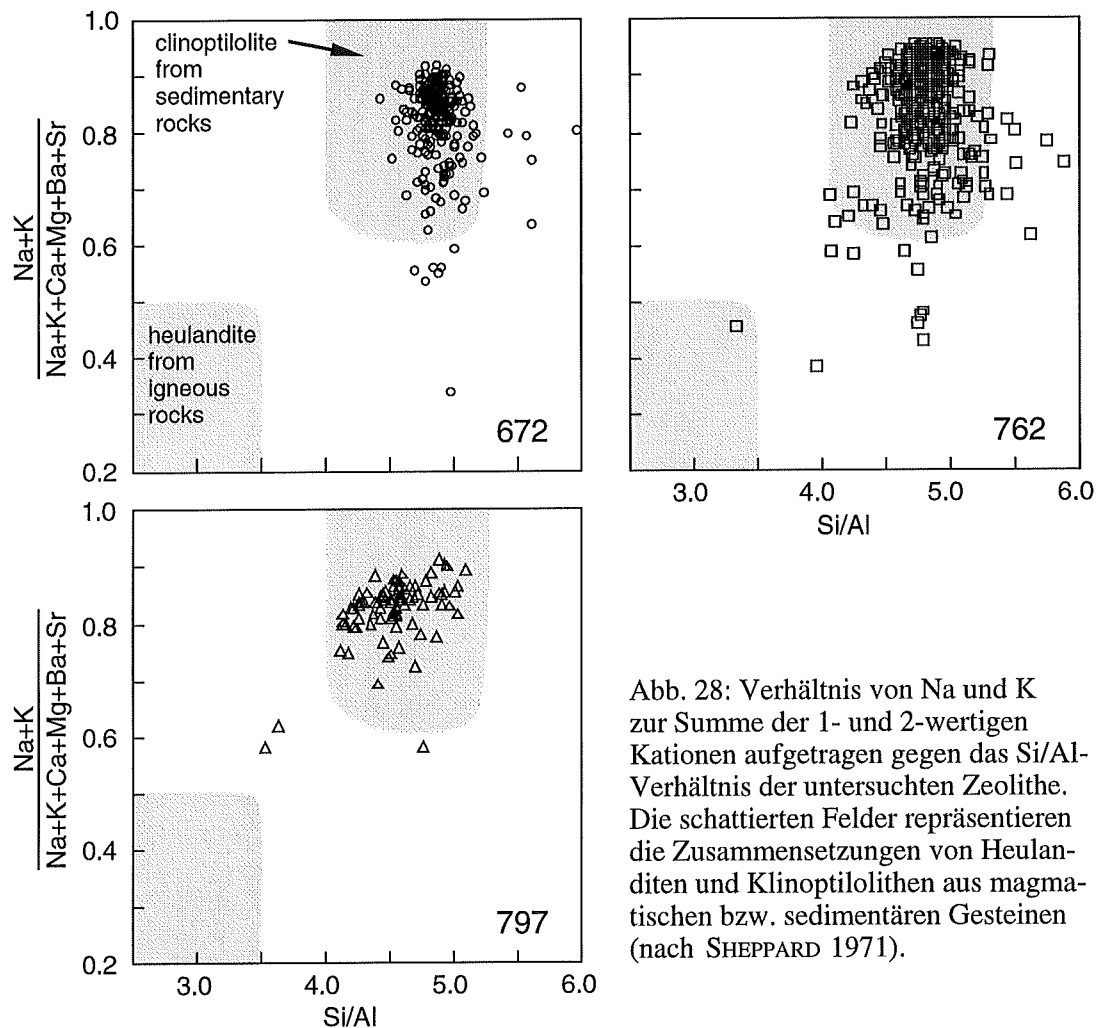


Abb. 28: Verhältnis von Na und K zur Summe der 1- und 2-wertigen Kationen aufgetragen gegen das Si/Al-Verhältnis der untersuchten Zeolithe. Die schattierten Felder repräsentieren die Zusammensetzungen von Heulanditen und Klinoptilolithen aus magmatischen bzw. sedimentären Gesteinen (nach SHEPPARD 1971).

#### 5.4 Mineralchemie und Zusammensetzung von Porenwasser und Sediment

Um Aussagen darüber machen zu können, welche Faktoren die Mineralchemie von authigenem Klinoptilolith beeinflussen und welchen Einfluß die Neubildung diagenetischer Mineralphasen ihrerseits auf die chemische Zusammensetzung von Porenwasser und Sediment hat, wurde die Mineralchemie der Klinoptilolithe mit dem Sediment- und Porenwasserchemismus der jeweiligen Bohrung verglichen. Die Porenwasser- und Sedimentdaten sind den jeweiligen ODP Initial Reports- bzw. Scientific Results-Bänden entnommen (Tab. 8). Die Daten zur Sediment-Geochemie in der Region

der Barbados Subduktionszone entstammen Site 671, der Nachbar-Site der Bohrung 672, da für diese keine Gesamtsedimentdaten vorlagen.

Tab. 8: Quellen der zum Vergleich herangezogenen Sediment- und Porenwasserdaten der drei untersuchten Bohrungen.

ODP-Site	Porenwasser	Gesamtsediment
672	GIESKES <i>et al.</i> (1990)	WANG <i>et al.</i> (1990)
762	DE CARLO (1992)	DE CARLO (1992)
797	TAMAKI <i>et al.</i> (1990)	MURRAY <i>et al.</i> (1992a)

#### 5.4.1 Silizium

Die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte des Gesamtsediments zeigen keine deutliche Korrelation zur Mineralchemie der Zeolithe. Zwar erkennt man in allen drei Bohrungen erhöhte  $\text{SiO}_2$ -Gehalte in den Klinoptilolith-führenden Intervallen, diese werden jedoch, zumindest in den Bohrungen 672 und 797, offensichtlich vor allem durch die, ebenfalls in diesen Tiefenintervallen stattfindende Opal-CT-Kristallisation hervorgerufen. Dies wird durch die erst unterhalb der Opal-A/Opal-CT-Grenze deutlich ansteigenden  $\text{SiO}_2$ -Gehalte im Sediment belegt (Abb. 29).

Auch quantitativ würde eine Klinoptilolith-Bildung allein nicht ausreichen, um den beobachteten  $\text{SiO}_2$ -Anstieg von bis zu 28 Gew.% (Site 672) zu verursachen. Geht man von einem durchschnittlichen Klinoptilolith-Gehalt der untersuchten Sedimente von 5-10% aus, würde die Neubildung von Klinoptilolith mit durchschnittlich 67 Gew.%  $\text{SiO}_2$  nur zu einem Anstieg des Sediment- $\text{SiO}_2$ -Gehaltes von 3-7 Gew.% führen. Bei den niedrigen Sediment- $\text{SiO}_2$ - und Opal-CT-Gehalten von Site 762 könnte allerdings die Klinoptilolith-Bildung einen signifikanten Anteil an den erhöhten  $\text{SiO}_2$ -Gehalten unterhalb von 200 mbsf haben.

Das Porenwasserprofil von **Site 672** (Abb. 29, oben) zeigt zunächst niedrige Si-Konzentrationen von ca. 200  $\mu\text{mol/l}$  gelöstem  $\text{SiO}_2$  bis in ca. 300 m Tiefe, unterbrochen von einem Konzentrationsmaximum in 180 mbsf, das mit einem erhöhten Zufluß von gelöstem Si entlang eines "Proto-Décollements" in den Sedimenten am Fuß des Barbados Akkretionskeils in Verbindung gebracht wird (GIESKES *et al.* 1990). Erhöhte Si-Gehalte treten ab ca. 300 mbsf auf. Diese sind auf eine Lösung von kieseligen Mikroorganismen, vor allem Radiolarien, zurückzuführen, die ab dieser Tiefe häufiger auftreten (MASCLE *et al.* 1988).

Im flacheren Teil von **Site 762** (Abb. 29, mitte) korreliert das Porenwasser-Si-Profil zunächst gut mit der Sedimentzusammensetzung. Leicht erhöhte Si-Konzentrationen von 470  $\mu\text{mol/l}$  nahe der Sedimentoberfläche treffen mit dem Einsetzen der Opallösung zusammen (BLOME 1992). Innerhalb der ersten 50 m verschwinden kieselige



Mikroorganismen in den Sedimenten und die Si-Konzentrationen gehen bis auf 200  $\mu\text{mol/l}$  zurück. Die Konzentrationen bleiben zunächst niedrig, um dann zwischen 140 und 200 mbsf auf ca. 800  $\mu\text{mol/l}$  anzusteigen. Ab dieser Tiefe bleiben sie in diesem Bereich, wobei ein leichter Anstieg der Konzentrationen mit zunehmender Tiefe zu beobachten ist.

In **Site 797** (Abb. 29, unten) steigen die Si-Konzentrationen im Porenwasser von 540  $\mu\text{mol/l}$  nahe der Sedimentoberfläche auf 1460  $\mu\text{mol/l}$  in 288 m Tiefe. Dieser Verlauf ist auf eine progressive Opallösung in den Diatomeen-reichen Sedimenten, vor allem in der lithologischen Einheit 2 (vgl. Kap. 2) zurückzuführen (TAMAKI *et al.* 1990). Zwischen 288 und 310 mbsf geht die Si-Konzentration von 1460 auf 615  $\mu\text{mol/l}$  zurück und fällt dann langsam weiter bis auf 255  $\mu\text{mol/l}$  in 488 m Tiefe. Auffällig ist, daß der Rückgang von gelöstem Si bereits an der oberen Grenze des Klinoptilolith-führenden Intervalls einsetzt und nicht erst an der Opal-A/CT-Grenze. Dies deutet darauf hin, daß hier die Neubildung von Klinoptilolith dem System einen beträchtlichen Anteil von gelöstem Si entzieht. Der Übergang von Opal-CT zu diagenetischem Quarz in 428 mbsf spiegelt sich nicht im Si-Porenwasserprofil wider.

Der Grund für den, den beiden anderen Sites entgegengesetzten Trend des Si-Porenwasserprofils von Site 797 dürfte in einer hier intensiveren Neubildung authigener Silikate zu suchen sein, die zur beobachteten Abnahme von gelöstem Si im Porenwasser führte. So zeigt die röntgendiffraktometrische Analyse höhere Opal-CT-Gehalte in Site 797 als in den beiden anderen Untersuchten Bohrungen an (vgl. Kap. 4.2).

In allen drei Bohrungen zeigen die Kurven für den Si-Gehalt des Porenwassers und der Klinoptilolithe einen gleichlaufenden Trend mit der Tiefe (Abb. 29), wobei oft auch kleinräumige Variationen innerhalb des übergeordneten Kurvenverlaufs übereinstimmen. So wird z.B. in Site 762 die Zunahme der Porenwasser-Si-Konzentration zwischen 140 und 200 mbsf von den Si-Gehalten der Klinoptilolithe nachgezeichnet. Auch die deutliche Abnahme von gelöstem Si zwischen 288 und 320 mbsf in Site 797 findet sich in den Si-Gehalten der Klinoptilolith-Kristalle wieder.

Offensichtlich steuert also die Si-Konzentration des Porenwassers auch die Si-Gehalte der authigenen Klinoptilolith-Kristalle. Auch BOLES & WISE (1978) schlossen aus der relativ geringen Variabilität der chemischen Zusammensetzung der von ihnen untersuchten Klinoptilolithe, daß die Kristallchemie dieser Zeolithe vor allem die Porenwasser-zusammensetzung widerspiegelt.

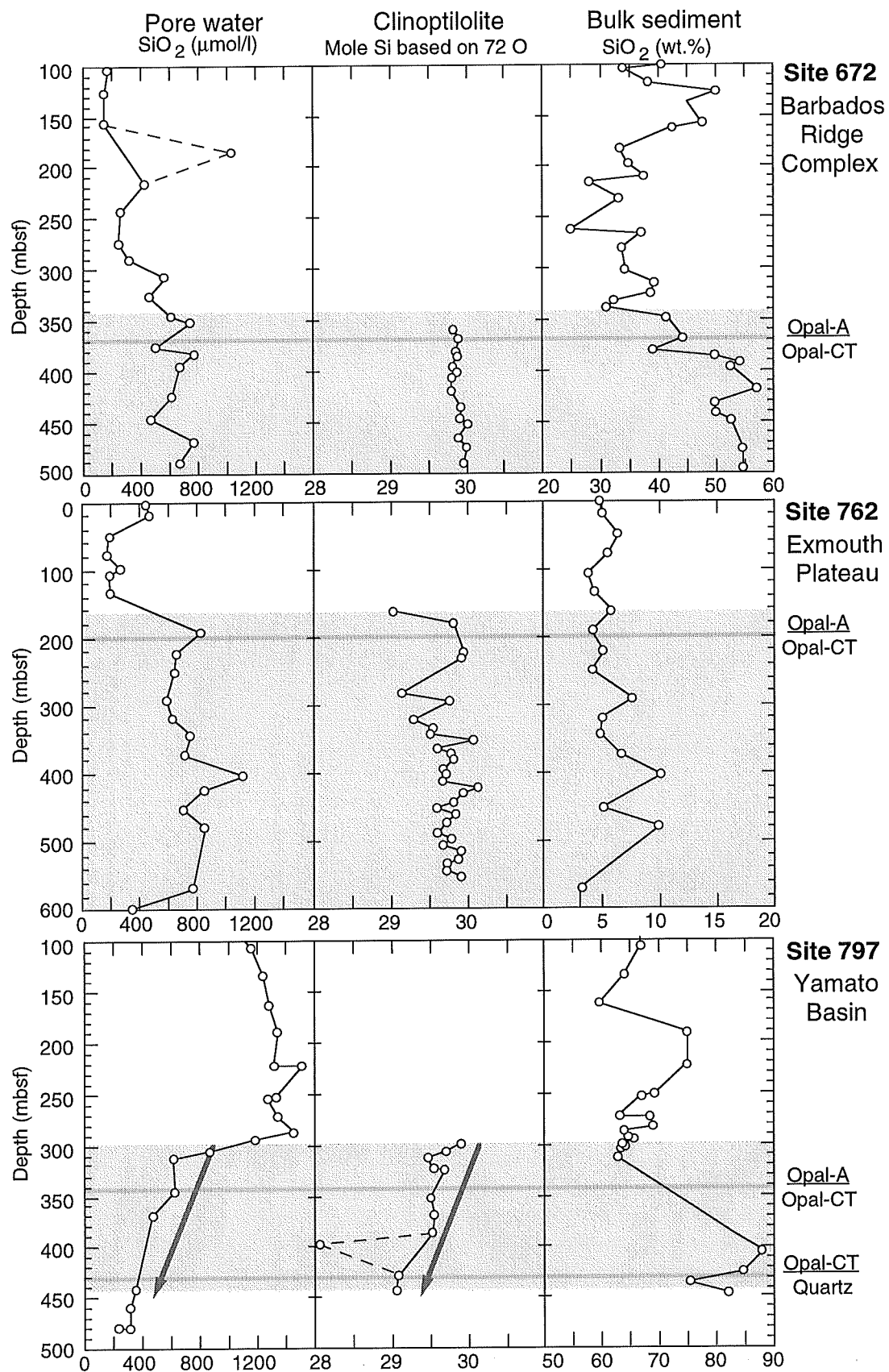


Abb. 29: Vergleich der Si-Konzentrationen von Porenwasser, Klinoptilolith und Gesamtsediment. Die schattierten Bereiche kennzeichnen die Klinoptilolith-führenden Intervalle, die grauen Linien die Ober- und Untergrenze der Opal-CT-Zone. Die Pfeile verdeutlichen die geochemischen Trends.

### 5.4.2 Natrium und Kalium

Die Gehalte an Na und K im Sediment werden durch die Klinoptilolith-Bildung nicht beeinflusst (Abb. 30). Da Klinoptilolith nur durchschnittlich 3-4 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  enthält, würden selbst extrem hohe Klinoptilolith-Gehalte von 20 % nur eine Zunahme der jeweiligen Elementgehalte von 0.6-0.8 Gew.% bewirken. Auch ein Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Sedimente auf die Mineralchemie von Klinoptilolith läßt sich nicht erkennen.

Die **Na**-Konzentration des Porenwassers in **Site 672** (Abb. 30 li) zeigt einen generell abnehmenden Trend von Konzentrationen um 477 mmol/l nahe der Sedimentoberfläche auf Werte um 360 mmol/l in 490 m Tiefe. Dieser generelle Trend wird zwischen 355 und 380 mbsf, also im oberen Teil des Klinoptilolith-führenden Intervalls, von einer stärkeren Abnahme der Na-Konzentrationen überlagert. In **Site 762** erkennt man für Na im Porenwasser keinen deutlichen Gradienten. Die Konzentration bewegt sich im Tiefenintervall zwischen 0 und 600 mbsf stets um 480 mmol/l, also nahe der Meerwasser-Konzentration (Abb. 30 li). Auch das Porenwasser-Na-Profil in **Site 797** zeigt keinen signifikanten Tiefentrend (Abb. 30 li). Allerdings erkennt man auch hier im oberen Bereich des Klinoptilolith-führenden Intervalls, zwischen 300 und 320 mbsf eine leichte Abnahme der Na-Gehalte, bevor die Werte wieder auf durchschnittlich 440 mmol/l ansteigen.

**Kalium** zeigt in allen drei untersuchten Bohrungen ein ähnliches Verhalten. Man erkennt eine Abnahme der Kalium-Konzentrationen von 12 mmol/l nahe der Sedimentoberfläche auf Werte von 3-4 mmol/l am Ende des jeweils untersuchten Intervalls (Abb. 30 re). Der negative K-Gradient von ca. 2 mmol/l/100 m stimmt mit den durchschnittlichen DSDP-Gradienten für dieses Element überein (GIESKES *et al.* 1985).

In Sites 672 und 797 wird daher auch die Kalium-Abnahme durch das übliche Modell der Alteration vulkanischer Gläser bzw. der unterlagernden ozeanischen Kruste erklärt (GIESKES *et al.* 1990; TAMAKI *et al.* 1990). Für die karbonatischen Sedimente von Site 762 erscheint diese Erklärung allerdings unwahrscheinlich, da in dieser Bohrung kaum vulkanogenes Material auftritt (HAQ *et al.* 1990). DE CARLO (1992) hält daher die Bildung von K-reichen authigenen Mineralen für den, die Kalium-Konzentration in Site 762 steuernden Faktor.

In den oberen Bereichen der Klinoptilolith-führenden Intervalle der Bohrungen **672** und **797** (340-410 mbsf bzw. 300-350 mbsf) erkennt man, daß die Porenwasser-**Na**-Konzentrationen und die Na-Gehalte der Klinoptilolithe einen gegenläufigen Trend zeigen (Abb. 30). In diesem Bereich ist in beiden Bohrungen auch ein deutlich negativer Gradient der Porenwasserkonzentrationen für dieses Element festzustellen.

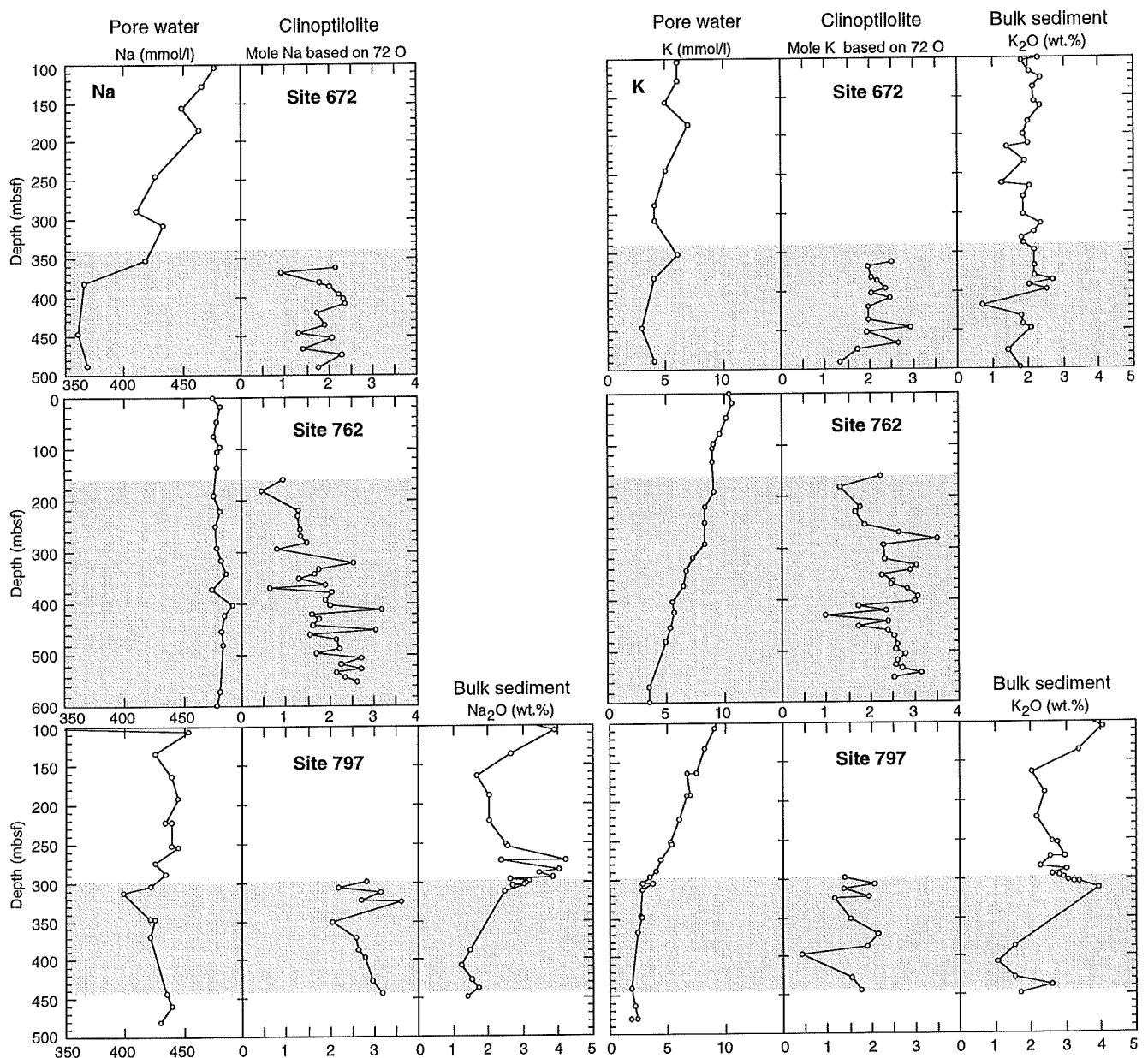


Abb. 30: Vergleich der Na- und K-Konzentrationen von Porenwasser, Klinoptilolith und Gesamtsediment. Die schattierten Bereiche kennzeichnen die Klinoptilolith-führenden Intervalle.

Da Na zusammen mit K den Hauptteil der Kationen in der Klinoptilolith-Struktur stellt, führt hier also möglicherweise die Kristallisation von Klinoptilolith zu dem beobachteten Rückgang der Na-Konzentrationen im Porenwasser. Im tieferen Teil der Bohrungen zeigt sich eher ein gleichlaufender Trend, was mit einer verlangsamten Na-Aufnahme durch die Klinoptilolithe bei gleichzeitiger Wiederherstellung der normalen Porenwassergradienten durch Diffusionsprozesse erklärt werden kann.

**Site 762** zeigt keinen Zusammenhang zwischen Na-Porenwasserprofil und dem Na-Gehalt der Klinoptilolithe. Die Zeolithe zeigen stetig zunehmende Na-Gehalte, bei gleichbleibend hohen Porenwasser-Na-Konzentrationen. Der Grund hierfür dürfte in einem

fortschreitendem Einbau dieses Elements aus einem gleichbleibend großem Pool zu suchen sein.

Die **Kalium**-Gehalte von Porenwasser und Klinoptilolith zeigen keinen gemeinsamen Tiefentrend (Abb. 30 re). Zwar wird vermutlich ein Teil des Rückgangs der Konzentration im Porenwasser durch den Einbau von K in die Klinoptilolith-Struktur verursacht, jedoch erkennt man keine signifikante Änderung der Porenwassergradienten an den Grenzen oder innerhalb der Klinoptilolith-führenden Intervalle. Dies steht im Widerspruch zu den Untersuchungen von BOLES & WISE (1978), die aus den jeweiligen K/Na/Ca/Mg-Verhältnissen von Porenwässern und Klinoptilolithen eine preferentielle Fraktionierung von K während des Klinoptilolith-Wachstums ableiteten. Diese sollte bei den primär relativ niedrigen Kalium-Konzentrationen im Porenwasser in einer signifikanten Änderung des Gradienten in den Klinoptilolith-führenden Intervallen resultieren.

#### 5.4.3 Calcium und Magnesium

Wie auch schon für Na und K diskutiert, zeigen die Ca- und Mg-Gehalte des Gesamtsediments und die der Klinoptilolithe keine gegenseitige Beeinflussung (Abb. 31). Wieder sind sowohl die Klinoptilolith-Gehalte im Sediment, als auch die Elementgehalte in den Zeolithen selbst zu niedrig, um die chemische Zusammensetzung der Sedimente merklich zu verändern. Und auch ein umgekehrter Effekt, also die Beeinflussung der Mineralchemie durch die Zusammensetzung des Sediments, läßt sich aufgrund einer fehlenden Korrelation der jeweiligen Kurven nicht ableiten. STONECIPHER (1978) untersuchte Zeolithe aus verschiedenen Sedimenttypen und kam unter anderem zu dem Ergebnis, daß Klinoptilolith aus karbonatischen Sedimenten mehr Ca enthält, als solche aus z.B. tonigen Abfolgen. Dieses Ergebnis bestätigte sich in der hier durchgeführten Untersuchung nur teilweise. Zwar weisen die Klinoptilolithe aus den Karbonaten des Exmouth Plateaus (Site 762) zunächst erhöhte Ca-Gehalte auf, diese nehmen dann aber mit der Tiefe stetig ab und zeigen schließlich gleiche Konzentrationen wie Klinoptilolithe aus den tonigen Sedimenten der Bohrungen im Yamato Becken und im Bereich der Barbados Subduktionszone.

Die Konzentration von gelöstem **Ca** in **Site 672** zeigt eine stetige Zunahme von 11.6 mmol/l nahe der Sedimentoberfläche auf Werte um 79 mmol/l in 500 m Tiefe (Abb. 31 li). Die Porenwasserkonzentration von **Mg** läßt im selben Intervall einen leicht abnehmenden Trend erkennen (Abb. 31 re). Die Gehalte sinken von 51.5 mmol/l in 6 m Tiefe, was in etwa der durchschnittlichen Meerwasserkonzentration entspricht, auf ca. 35 mmol/l in 500 mbsf. Die Zunahme von Calcium und Abnahme von Magnesium im Porenwasser wird von GIESKES *et al.* (1990) als ein Ausdruck von Alterationsprozessen in der unterlagernden ozeanischen Kruste gesehen, die jedoch in Site 672 nicht erbohrt wurde.

Die Porenwasser-Ca-Konzentration in **Site 762** variiert nur geringfügig mit der Tiefe (Abb. 31 li). Der Ca-Gehalt nimmt relativ stetig von 10.7 mmol/l in 3 m Tiefe auf Werte um 15 mmol/l in 600 mbsf zu. Das Maximum von gelöstem Ca in 404 mbsf, das von einem Minimum in der Mg-Konzentration begleitet wird, wird von DE CARLO (1992) als Folge einer Bildung von authigenem Dolomit im Sediment gesehen. Der Verlauf der Mg-Konzentration im Porenwasser läßt einen fast linearen negativen Gradienten von der Sedimentoberfläche bis in 600 m Tiefe erkennen (Abb. 31 re). Die Gehalte von gelöstem Mg gehen hier von 52.4 mmol/l auf ca. 20 mmol/l zurück.

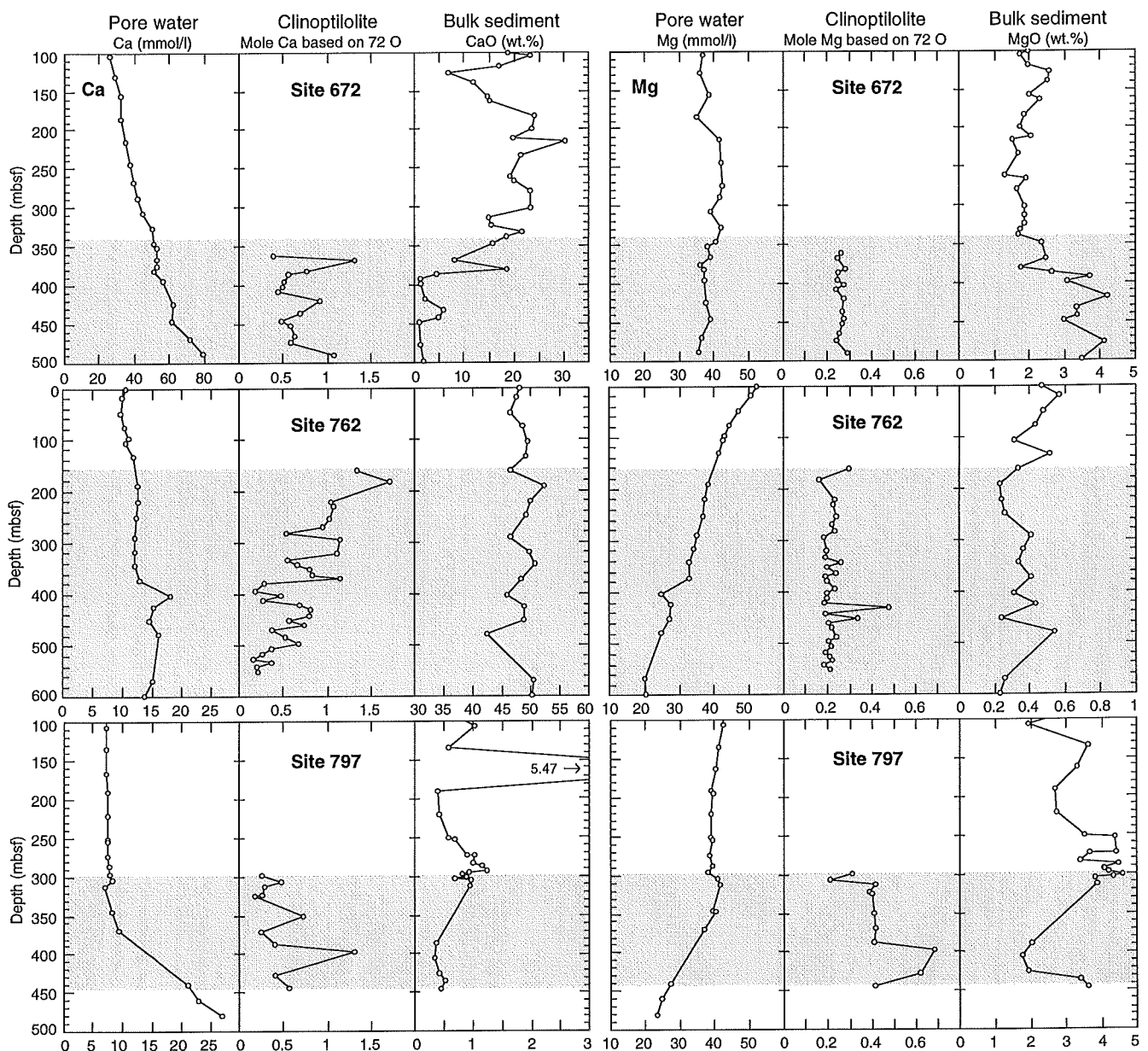


Abb. 31: Vergleich der Ca- und Mg-Konzentrationen von Porenwasser, Klinoptilolith und Gesamtsediment. Die schattierten Bereiche kennzeichnen die Klinoptilolith-führenden Intervalle.

Die **Ca**-Konzentration des Porenwassers von **Site 797** geht zunächst von 10.1 mmol/l in 3 mbsf auf Werte um 7.5 mmol/l in 59 mbsf zurück, um dann bis in ca. 310 m Tiefe in diesem Bereich zu bleiben. Von 310 bis in 480 mbsf zeigt sich dann ein konstanter Anstieg der Porenwasser-Ca-Konzentration auf einen Maximalwert von 27 mmol/l (Abb. 31 li). Die Konzentrationen von gelöstem **Mg** gehen zunächst relativ langsam von 50 mmol/l nahe der Sedimentoberfläche auf Werte um 40 mmol/l in 310 m Tiefe zurück (Abb. 31 re). Ab dieser Tiefe erkennt man einen stärker negativen Gradienten, der zu einem Rückgang der Mg-Konzentrationen auf 23.5 mmol/l in 480 m Tiefe führt.

Vergleicht man nun zunächst die Kurvenverläufe der **Ca**-Konzentration des Porenwassers mit den Variationen des Ca-Gehaltes in den untersuchten Klinoptilolithen, so erkennt man, dass in den Bohrungen **672** und **797** mit steigenden Porenwasser-Konzentrationen auch die Ca-Gehalte in der Klinoptilolith-Struktur zunehmen. Offenbar steuert auch hier, wie auch schon beim Silizium, die Verfügbarkeit eines Elements der Porenlösung die Zusammensetzung der neugebildeten Mineralphase. In **Site 762** lässt sich allerdings dieser Trend nicht erkennen. Trotz gleichbleibendem Angebot an gelöstem Ca gehen die Ca-Gehalte in den Klinoptilolithen mit zunehmender Tiefe zurück. Die Abhängigkeit zwischen Porenwasser und diagenetisch gebildeter Festphase bestätigt sich hier also nicht.

Die ohnehin generell niedrigen **Mg**-Gehalte der Klinoptilolithe zeigen keine Beeinflussung durch die Elementkonzentration des Porenwassers. Die konstanten Mg-Gehalte der Zeolithe in den Sedimenten der **Sites 672** und **762** stehen jeweils abnehmenden Mg-Konzentrationen des Porenwassers gegenüber, und auch die etwas höheren Mg-Gehalte der Klinoptilolithe von **Site 797** dürften wohl kaum der Grund für die Abnahme der Mg-Konzentration des Porenwassers von fast 20 mmol/l im Zeolith-führenden Intervall sein.

Auch die Änderung des Konzentrationsgradienten für Ca und Mg, die mit dem Einsetzen von Klinoptilolith im Sediment zusammenfällt, ist vermutlich vor allem auf eine Reduzierung der Porosität durch die Zementation des Sediments mit den hier gebildeten authigenen Mineralphasen zurückzuführen. Diese Zementation führt ab 300 mbsf auch zu einer Permeabilitätsabnahme und somit zur Beeinträchtigung der diffusiven Kommunikation des Porenwassers mit Fluiden oberhalb dieser Zone (STURZ *et al.* 1992).

### 5.5 Einfluß der Sediment- und Porenwasserzusammensetzung auf die Bildung von Klinoptilolith

Zusammenfassend lassen sich aus den durchgeführten Untersuchungen zur Mineralchemie von authigenem Klinoptilolith mehrere Aussagen ableiten:

- Die Konzentration von gelöstem Si im Porenwasser hat offensichtlich einen direkten Einfluß auf den Si-Gehalt der Klinoptilolithen, was sich nicht nur in einem gleichlaufenden generellen Trend der Si-Profile zeigt, sondern auch in der Abbildung kleinräumiger Schwankungen in verschiedenen Tiefenintervallen (Abb. 29). Die Si-Gehalte des Porenwassers selbst werden jedoch vor allem durch Lösung kieseliger Mikroorganismen und die sich anschließende Opal-CT-Bildung kontrolliert.

In Sites 672 und 762 erkennt man weiterhin, daß die Klinoptilolith-Kristallisation bei noch steigenden Porenwasser-Si-Gehalten einsetzt und es erst an der Opal-A/CT-Grenze zu einem Rückgang von gelöstem Si kommt (Abb. 29 oben u. mitte). In Site 797 jedoch gehen die Si-Gehalte im Porenwasser schon am Beginn des Klinoptilolith-führenden Intervalls deutlich zurück (Abb. 29 unten). Allerdings liegen die Ausgangskonzentrationen von Si im Porenwasser in dieser Bohrung um 600-1000  $\mu\text{mol/l}$  höher, wodurch das Porenwasser offensichtlich schon ab 100 mbsf im Bezug auf Klinoptilolith übersättigt war. Warum es hier nicht schon früher zur Klinoptilolith-Bildung kam, bleibt unklar.

- Die Alkali- und Erdalkali-Ionen, also Na, K, Ca und Mg, in der Klinoptilolith-Struktur zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten gegenüber den Porenwasser-Konzentrationen dieser Elemente. Während bei den Elementen Kalium und Magnesium keine gegenseitige Beeinflussung von Mineral und Porenwasser zu erkennen ist, deuten die Profile für Na und Ca eine solche Beeinflussung an.

Die relativ große Variabilität von Na, K, Ca, Mg (und Ba) innerhalb der einzelnen Proben ist vermutlich auf eine chemische Zonierung der Klinoptilolith-Kristalle zurückzuführen. Die Medianwerte der Analysen lassen jedoch trotzdem geochemische Trends in den Bohrungen erkennen.

Der Einbau von Na als eines der Hauptelemente in der Klinoptilolith-Struktur ist offenbar mit für die Konzentrationsabnahme dieses Elementes im Porenwasser verantwortlich, bzw. führt bei gleichbleibend hohen Na-Konzentrationen im Porenwasser von Site 762 zu steigenden Na-Gehalten in den Klinoptilolithen (Abb. 30). Auch die Porenwasser-Konzentration von Ca scheint die Gehalte dieses Elementes in der Klinoptilolith-Struktur zu steuern, was aus den Profilen der Bohrungen 672 und 797 hervorgeht (Abb. 31). Allerdings bestätigte sich diese Abhängigkeit in Site 762 nicht.



- Die chemische Zusammensetzung des Sedimentes wird von der Zusammensetzung der Klinoptilolithe nicht beeinflusst. Die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte in den Klinoptilolith-führenden Intervallen werden vor allem von der mengenmäßig überwiegenden Opal-CT-Bildung im Sediment kontrolliert.

Auch die mineralogische Zusammensetzung der Ausgangssedimente scheint keinen unmittelbaren Einfluß auf die Bildung oder Mineralchemie der Klinoptilolithe zu haben. So bildet sich z.B. in den Diatomeen- und somit auch  $\text{SiO}_2$ -reichen Sedimenten von Site 797 Klinoptilolith weder in einem besonders frühen Stadium der Silikatdiagenese, noch weisen die Zeolithe höhere Si-Gehalte als die der beiden anderen,  $\text{SiO}_2$ -ärmeren Bohrungen auf. Die hohen CaO-Gehalte der karbonatischen Sedimente des Exmouth Plateaus (Site 762) führten ebenfalls nicht zur Bildung durchgehend Ca-reicher Klinoptilolithe, wenn auch im oberen Teil des Zeolith-führenden Intervalls etwas erhöhte Ca-Gehalte in den Zeolithen nachgewiesen werden konnten.

## 6. Genese Barium-reicher Klinoptilolithe

In marinen Sedimenten tritt Barium vor allem in Form von Bariumsulfat, also Baryt auf. Barytvorkommen wurden in einer Vielzahl von Tiefsee-Sedimenten beschrieben (CRONAN 1974). Die Mechanismen, die zur Bildung dieser Baryte führen, können unter anderem hydrothermaler, biologischer oder diagenetischer Natur sein (TORRES *et al.* 1996). So kann es z.B. zur Barytfällung kommen, wenn Ba-reiche, hydrothermale Fluide mit dem im Meerwasser enthaltenen Sulfat reagieren. Solche Prozesse sind allerdings auf Regionen mit hydrothermaler Aktivität, wie z.B. dem Golf von Kalifornien (PETER & SCOTT 1988), beschränkt.

Die biogene Bildung von mikrokristallinen Baryten wird vor allem im Zusammenhang mit der in der Wassersäule stattfindenden Lösung von Schalen und Skelett-Teilen planktonischer Mikroorganismen gesehen (NÜRNBERG 1995). Die Barytbildung erfolgt hier vermutlich innerhalb absinkender Planktonaggregate in sog. "microenvironments" (z.B. BISHOP 1988). Solche Barytvorkommen wurden unter anderem aus dem äquatorialen Pazifik, dem Indischen Ozean (GOLDBERG & ARRHENIUS 1958) und der Antarktis (NÜRNBERG 1995) beschrieben. Auch die benthisch lebenden Xenophyophoren, großwüchsige Einzeller der Klasse Rhizopoda, können durch eine aktive, intrazelluläre Bildung von Bariumsulfat zur biogenen Barytbildung beitragen (GOODAY & NOTT 1982).

Die diagenetische Bildung von authigenem Baryt in Tiefsee-Sedimenten wird z.B. von VON BREYMAN *et al.* (1992) und TORRES *et al.* (1996) diskutiert. Die Autoren beschreiben eine authigene Barytbildung u.a. in den Sedimenten von ODP-Site 648 am Kontinentalrand vor Peru und in Site 799, einer Nachbarbohrung zu der hier untersuchten Site 797 im Yamato-Becken des Japanischen Meeres. In Site 799 führt der mikrobielle Abbau organischer Substanz unter anoxischen Bedingungen zur Sulfatreduktion und somit zur Abreicherung von gelöstem Sulfat im Porenwasser. In diesen Sedimentabschnitten wird das Löslichkeitsprodukt von biogenem Baryt unterschritten und es kommt zur Barytlösung, woraus ein hoher Gehalt von gelöstem Ba im Porenwasser resultiert (Abb. 32).

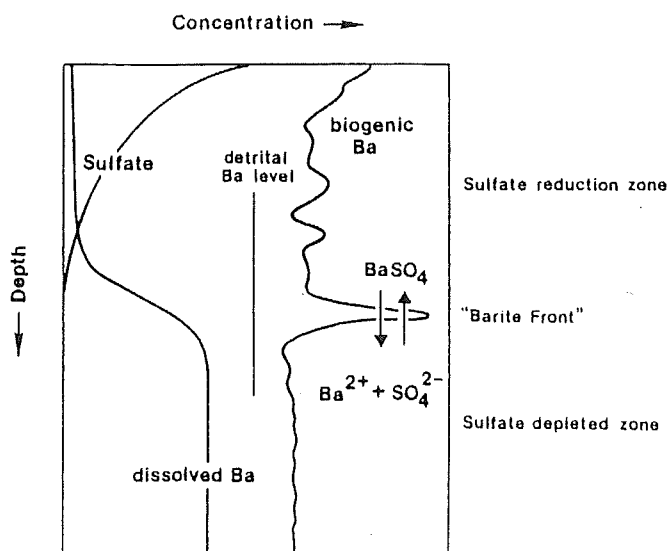


Abb. 32: Schematische Darstellung der Entwicklung einer "Barytfront" nahe der Basis der Sulfatreduktionszone in anoxischen Sedimenten (aus VON BREYMAN *et al.* 1992). Gelöstes Barium steigt in dem an Sulfat abgereicherten Sedimentintervall auf und bildet in Bereichen, in denen wieder genügend Sulfat zur Verfügung steht, authigenen Baryt.

Dieses gelöste Ba steigt im Sedimentprofil nach oben und kann dann nahe der Basis der Sulfatreduktionszone, wo wieder genügend Sulfat im Porenwasser zu Verfügung steht, als authigener Baryt ausgeschieden werden. In diesem Bereich kommt es häufig auch zur Bildung einer sog. "Barytfront" (Abb. 32; VON BREYMANN *et al.* 1992), die durch einen rapiden Wechsel der Sedimentationsraten in einer bestimmten Tiefe verweilen kann, was zu einer Anreicherung von Baryt in diesem Tiefenintervall führt (TORRES *et al.* 1996). Unterhalb dieser Zone wird bei niedrigen Sulfatgehalten im Porenwasser das Löslichkeitsprodukt für Baryt wieder unterschritten, was zu Barytlösung und steigenden Ba-Gehalten im Porenwasser führen sollte.

### 6.1 Ba-Gehalte der Klinoptilolithe

Wie schon in Kap. 5.1 erwähnt, weisen einige der untersuchten Klinoptilolithe in Site 762 und 797 Ba-Gehalte von bis zu 1.83 Gew.% BaO auf, was einem Anteil von Ba an den 1- und 2-wertigen Kationen der Klinoptilolith-Struktur von 7% entspricht (Abb. 33). Dies ist insofern bemerkenswert, da die meisten aus der Literatur bekannten (z.B. ALIETTI *et al.* 1977; GOTTARDI & GALLI 1985) und auch die in Site 672 auftretenden Klinoptilolithe nur Ba-Gehalte von durchschnittlich 0.1 Gew.% BaO besitzen (Abb. 34).

Da, wie in Kap. 5 gezeigt, die Porenwasserzusammensetzung einen entscheidenden Einfluß auf verschiedene, der in die Klinoptilolith-Struktur eingebauten Elemente hat, soll nun untersucht werden, ob auch die Bildung Ba-reicher Zeolithe in einem unmittelbaren Zusammenhang mit dem Porenwasserchemismus steht.

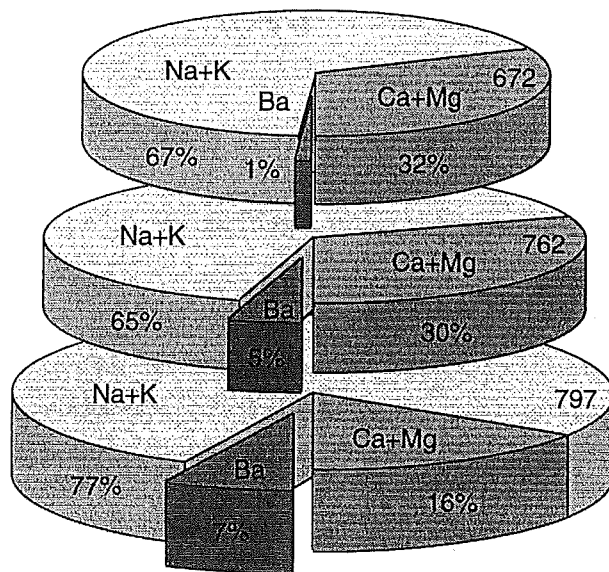


Abb. 33: Prozentualer Anteil von Barium an den 1- und 2-wertigen Kationen der Klinoptilolith-Struktur in den untersuchten Bohrungen. Angegeben sind jeweils die Maximalgehalte an Ba. Klinoptilolithe der Sites 762 und 797 weisen deutlich erhöhte Ba-Gehalte von bis zu 7% der 1- und 2-wertigen Kationen auf.

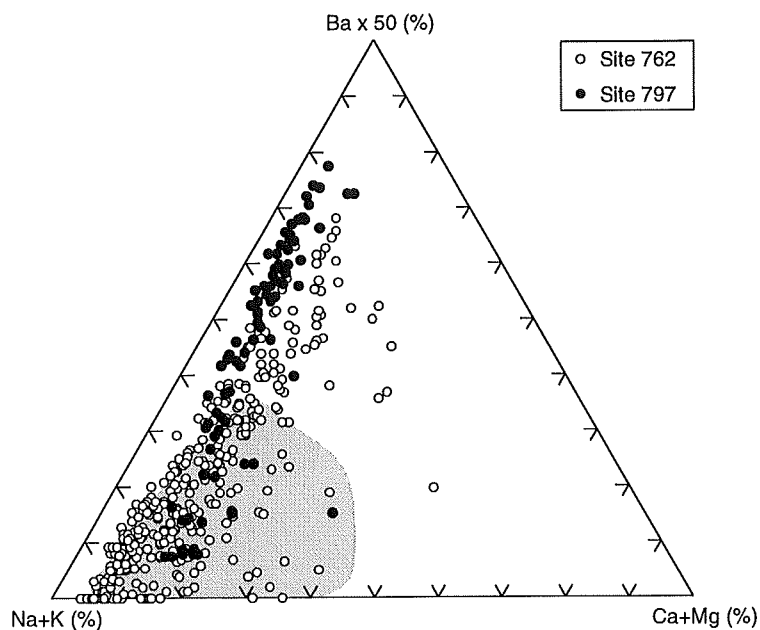


Abb. 34: Dreiecksdiagramm für das Verhältnis von Ba zu Na+K und Ca+Mg. Deutlich sind die erhöhten Ba-Gehalte verschiedener Klinoptilolithe der Bohrungen 762 und 797 zu erkennen. Offene Symbole = Site 762; geschlossene Symbole = Site 797. Grauschattiertes Feld: Werte von Site 672 (diese Arbeit) und von ALIETTI *et al.* (1977) und GOTTARDI & GALLI (1985). Zur Verdeutlichung wurden die Ba-Werte mit 50 multipliziert.

Das Tiefenprofil für die Ba-Gehalte der Zeolithe in Site 762 zeigt erhöhte Werte im oberen Bereich des Klinoptilolith-führenden Intervalls, zwischen 163 und 380 mbsf. Es sind zwei Maxima in 232 m (Probe 762/08X/04/50-52) und zwischen 344 und 365 m Tiefe (Proben 762/20X/02/109-111 und 22X/04/60-62) zu erkennen (Abb. 35 unten). Die Ba-Gehalte liegen hier bei maximal 0,98 und 0,92 Gew.% BaO. Unterhalb von 380 m Tiefe gehen die Ba-Gehalte auf Werte um durchschnittlich 0,13 Gew.% zurück.

Auch in Site 797 weisen die Klinoptilolithe im oberen Bereich des Klinoptilolith-führenden Abschnitts die höchsten Ba-Gehalte auf (Abb. 35 oben). Zwischen 299 und 313 mbsf (Proben 797/32X/05/105-107 bis 34X/02/65-67) gehen die Werte zunächst von maximal 1,59 Gew.% auf ca. 0,3 Gew.% BaO zurück, steigen dann aber wieder auf bis zu 1,83 Gew.% in 323 m Tiefe (Probe 797/35X/02/70-72) an. Ab ca. 350 m Tiefe liegen die durchschnittlichen Ba-Gehalte bei 0,37 Gew.%, wobei in ca. 400 m Tiefe nochmals erhöhte Ba-Werte von durchschnittlich 0,75 Gew.% BaO auftreten.

## 6.2 Vergleich mit den Sulfat- und Barium-Porenwasserprofilen

Die Gehalte an gelöstem Sulfat in Site 797 zeigen einen relativ starken Rückgang von 24,0 mmol/l nahe der Sedimentoberfläche auf 0,3 mmol/l in 300 m Tiefe, gefolgt von einem leichten Anstieg auf Werte um 5 mmol/l in 480 m Tiefe (Abb. 35 oben). Der Verlauf des Sulfatprofils bis in 300 m Tiefe ist typisch für den unter anoxischen Bedingungen ablaufenden bakteriellen Abbau organischer Substanz und die damit verbundene Reduktion des zur Verfügung stehenden Sulfats (TAMAKI *et al.* 1990). Der leichte Anstieg der Sulfatgehalte ab 300 mbsf wird von TAMAKI *et al.* (1990) mit einer Verringerung der Sedimentationsraten im Mittleren und Oberen Miozän (380-340 mbsf) und dem damit verbundenen Anstieg des organischen Kohlenstoffs in diesem Intervall in Verbindung

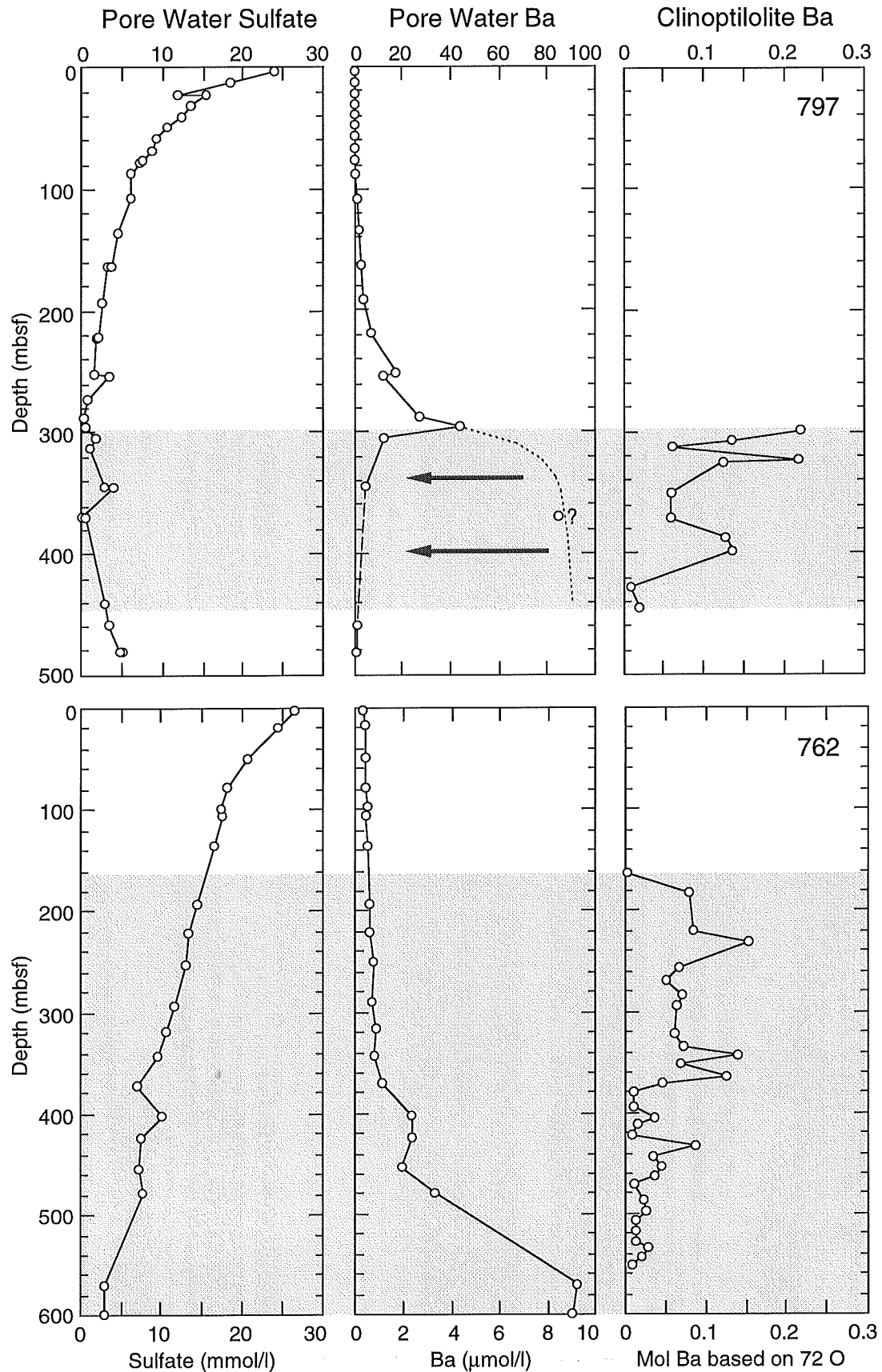


Abb. 35: Vergleich der Sulfat- und Barium-Konzentrationen des Porenwassers mit den Ba-Gehalten der Klinoptilolithe in Sites 797 (oben) und 762 (unten). Die Ba-Gehalte der Klinoptilolithe sind als Medianwerte der molaren Ba-Anteile dargestellt. Die gepunktete Linie zeigt den zu erwartenden Verlauf der Ba-Konzentration des Porenwassers in Site 797 (z.B. TORRES *et al.* 1996).

gebracht. Möglicherweise führte dies zu einer größeren Eindringtiefe von Sulfat in das Sediment, so daß die erhöhten Sulfatgehalte unterhalb von 300 mbsf dort eingeschlossenes Sulfat repräsentieren, das noch nicht vollständig abgebaut ist.

Das Ba-Profil in Site 797 wird bis in 300 m Tiefe von den Sulfatgehalten im Porenwasser bestimmt. Sobald in ca. 100 m Tiefe die Sulfatgehalte eine Konzentration von ca. 7 mmol/l unterschreiten, kommt es im Sediment zur Lösung von "labilem" biogenem Baryt (TORRES *et al.* 1996) und somit zum Anstieg der Ba-Konzentration im Porenwasser von 0.2 auf 44.2  $\mu\text{mol/l}$  in 296 m Tiefe (Abb. 35 oben). Unterhalb von ca. 300 mbsf geht die Ba-Konzentration im Porenwasser plötzlich wieder auf 0.8  $\mu\text{mol/l}$  in 480 m Tiefe zurück, ohne daß eine deutliche Erhöhung der Sulfatkonzentration zu beobachten wäre, die zur Barytfällung führen könnte.

Auch das Sulfatprofil der Bohrung 762 auf dem Exmouth Plateau läßt einen, für Sulfatreduktion typischen Kurvenverlauf erkennen. Die Sulfatgehalte des Porenwassers gehen von 26.6 mmol/l in 2.9 mbsf auf 3.2 mmol/l in 600 m Tiefe zurück (Abb. 35 unten). Dieser Rückgang erfolgt allerdings weniger schnell als in Site 797, so daß die Basis der Sulfatreduktionszone erst in ca. 600 m Tiefe erreicht wird.

Die Gehalte an gelöstem Ba werden in Site 762 von der Löslichkeit des in den Sedimenten enthaltenen Baryts bestimmt. Die Ba-Konzentrationen bleiben unter 1  $\mu\text{mol/l}$  bis die Sulfatgehalte, wie auch schon in Site 797, ca. 7 mmol/l unterschreiten. Die ersten erhöhten Ba-Werte sind in 404 mbsf zu beobachten und steigen bis in 600 m Tiefe bis auf ca. 9  $\mu\text{mol/l}$  an (Abb. 35 unten). Insgesamt bleiben die Ba-Konzentrationen des Porenwassers aber deutlich unter denen von Site 797, was auf eine geringere Verfügbarkeit von biogen gebildetem Baryt in den karbonatischen Sedimenten des Exmouth Plateaus zurückzuführen ist. Das Auftreten von Barytkristallen in ca. 550 m Tiefe (z.B. Probe 762/42X/06/110-112; 554 mbsf; HAQ *et al.* 1990) deutet auch in Site 762 auf eine authigene Bildung von Baryt nahe der Basis der Sulfatreduktionszone hin.

Betrachtet man nun zunächst die Variationen der Ba-Gehalte der Klinoptilolithe in Site 797, so erkennt man, daß die Bildung Ba-reicher Kristalle in 299 m Tiefe exakt mit dem Maximum in der Ba-Konzentration des Porenwassers zusammenfällt (Abb. 35 oben). Auch der anschließende Rückgang der Porenwasser-Ba-Konzentration wird von den Ba-Gehalten der Zeolithe nachgezeichnet. Ob dieser Rückgang allerdings allein durch den Ba-Einbau in die Klinoptilolith-Struktur verursacht wird, ist nicht eindeutig zu beantworten, da in 307 m Tiefe auch Barytkristalle in Sediment beobachtet wurden (vgl. Kap. 4.3 und Taf. 5/5), deren Bildung ebenfalls für einen Teil der beobachteten Konzentrationsabnahme von gelöstem Ba verantwortlich sein kann. Die weiteren Maxima der Ba-Gehalte in den Klinoptilolith-Kristallen in 323 und ca. 400 mbsf können nicht eindeutig interpretiert werden, da in dem Zeolith-führenden Intervall leider nur wenige Ba-Bestimmungen des

Porenwassers vorlagen und somit die Auflösung für eine genauere Aussage zu gering ist. Die geringen Ba-Gehalte der Klinoptilolithe zwischen 420 und 440 mbsf stimmen allerdings wieder mit den niedrigen Porenwasserkonzentrationen von Ba etwas tiefer in der Bohrung überein.

Auch OGIHARA (1994) fand erhöhte Ba-Konzentrationen in Klinoptilolithen aus den Sedimenten des Japanischen Meeres (ODP-Site 795; nördliches Japan-Becken). Ba-reiche Klinoptilolithe mit bis zu 2.29 Gew.% BaO treten hier zwischen 337 und 585 mbsf auf, Ba-arme Zeolithe zwischen 667.6 und 683.7 mbsf (OGIHARA 1994). Die Bildung Ba-reicher Klinoptilolithe wird auf die Reaktion vulkanischer Gläser mit Ba-reichem Porenwasser (56-715  $\mu\text{mol/l}$  Ba; VON BREYMANN *et al.* 1992) in dem entsprechenden Tiefenintervall zurückgeführt, wogegen die Ba-armen Zeolithe fossile Bildungen nahe der unterlagernden basaltischen Kruste darstellen sollen. Durch die geringe Sedimentmächtigkeit zur Zeit der Bildung dieser Ba-armen Klinoptilolithe waren nach OGIHARA (1994) die Gehalte an gelöstem Sulfat im gesamten Sedimentpaket so hoch, daß das Löslichkeitsprodukt für Baryt nicht unterschritten wurde und so die Ba-Gehalte im Porenwasser niedrig blieben. Allerdings liegen die Ba-Gehalte in Site 795 in 662 m Tiefe auch rezent nur bei 5.9  $\mu\text{mol/l}$  (VON BREYMANN *et al.* 1992), so daß hier, wie auch im tieferen Bereich des Klinoptilolith-führenden Intervalls von Site 797, die *in situ*-Bildung von Klinoptilolith ebenfalls zu niedrigen Ba-Gehalten in den Kristallen führen würde. In jedem Fall scheint in den Sedimenten des Japanischen Meeres der Ba-Gehalt des Porenwassers von den authigenen Zeolithen reflektiert zu werden, was wiederum den starken Einfluß der Porenwasser-Zusammensetzung auf die Mineralchemie von Klinoptilolith dokumentiert.

Ein anderes Bild zeigt sich in den Sedimenten des Exmouth Plateaus. Hier finden sich relativ Ba-reiche Zeolithe in einem Sedimentintervall, in dem die Konzentration an gelöstem Ba durchschnittlich unter 1  $\mu\text{mol/l}$  liegt (Abb. 35 unten). In dem Tiefenintervall, in dem die Ba-Gehalte im Porenwasser ansteigen, besitzen die Klinoptilolithe nur noch extrem geringe Ba-Gehalte um 0.1 Gew.% BaO. Der Grund für dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten ist nicht klar zu erkennen. Allerdings konnte PABALAN (1994) zeigen, daß Klinoptilolith aus gering konzentrierten Lösungen eine Selektivität für Elemente mit höherer Ladung, wie z.B.  $\text{Ba}^{2+}$ , zeigt. Diese Selektivität wird um so größer, je geringer die Konzentration in der Lösung ist. Dieses Verhalten wird als Konzentrations-Valenz-Effekt bezeichnet und ist einer der Gründe dafür, daß Zeolithe als Wasserenthärter so weit verbreitet sind. Möglicherweise führte diese Eigenschaft zu den beobachteten hohen Ba-Gehalten in den Klinoptilolithen bei niedrigen Ba-Konzentrationen im Porenwasser.

Eine andere Möglichkeit wäre, daß sich die Basis der Sulfatreduktionszone zur Zeit der Klinoptilolith-Bildung in einer geringeren Tiefe befand und somit höhere Ba-Gehalte im Porenwasser vorlagen. In ODP-Site 763 auf dem Exmouth-Plateau z.B. ist das

Porenwasser bereits in 320 m Tiefe bis auf 1.4 mmol/l an Sulfat abgereichert (DE CARLO 1992). Wäre es also nach der Klinoptilolith-Bildung zu einer Verschiebung der Sulfat- und Ba-Profile gekommen, so wären die Ba-reichen Zeolithe in Site 762 fossile Bildungen. Die Ergebnisse der REM-Untersuchungen (vgl. Kap. 4) deuten aber eher darauf hin, daß die Klinoptilolith-Bildung in Site 762 ein zur Zeit ablaufender Vorgang ist, da alle Stadien der Kristallisation, von kleinen, initialen Bildungen, bis hin zu zusammenhängenden Zeolith-Aggregaten in größerer Tiefe zu beobachten sind. Zudem erscheint eine Verschiebung der Basis der Sulfatreduktionszone um mehr als 400 m nach oben als nicht sehr wahrscheinlich.

Eine letzte Möglichkeit besteht in einer Zonierung der Kristalle mit z.B. einem Ba-reichem Kern und einer an Ba abgereicherten Randzone, die die rezenten Porenwasser-Verhältnisse widerspiegelt. Aufgrund der zumeist kleinen Kristallgröße und der für eine zuverlässige Messung nötigen relativ großen Meßfläche (vgl. Kap. 3.3.2) sind Meßprofile an maximal 30 µm großen Klinoptilolith-Einkristallen mit der derzeit zur Verfügung stehenden Meßtechnik jedoch nicht durchführbar.



## 7. Sauerstoffisotope authigener Klinoptilolithe

Bestimmungen des Sauerstoffisotopen-Verhältnisses an authigenen Klinoptilolithen wurden unternommen, um den Fraktionierungsfaktor Klinoptilolith - Porenwasser besser als es bisher möglich war, zu bestimmen und die Eignung von Klinoptilolith als Geothermometer im niedrigtemperierten sedimentären Bereich zu untersuchen.

### 7.1 Stand der Forschung

Bis heute sind relativ wenige Arbeiten bekannt, die sich mit der Bestimmung des Sauerstoffisotopen-Signals natürlicher Zeolithe beschäftigen, oder es wurden Isotopenmessungen an Zeolithen durchgeführt, ohne daß von den Bearbeitern die Minerale näher charakterisiert wurden. Solche Analysen sind wegen ihrer fehlenden Zuordnungsmöglichkeit von sehr beschränkter Aussagekraft und werden daher in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

Die ersten Bestimmungen von  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten an Zeolithen wurden von Samuel Savin als Teil seiner Doktorarbeit zur Geochemie stabiler Isotope von Tonmineralen veröffentlicht (SAVIN 1967). Er bestimmte die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dreier mariner Phillipsit-Proben, wobei jedoch Schwierigkeiten durch die unzureichende Dehydrierung der Proben auftraten (Isotopenmischsignal). Später publizierte er auch Sauerstoffisotopen-Werte für eine Klinoptilolith-Probe (SAVIN 1970), ohne jedoch die experimentellen Umstände näher zu diskutieren. Trotz dieser Probleme deuteten die sehr positiven  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dieser Zeolithe an (Phillipsit: ca. 34 ‰; Klinoptilolith: 28 ‰ rel. SMOW), daß es sich um echte authigene Tieftemperatur-Mineralneubildungen handelte. SAVIN & EPSTEIN (1970b) schlossen aus diesen Ergebnissen, daß die Kristallisation dieser Zeolithe im Equilibrium mit dem sie umgebenden Porenwasser erfolgt war und daß das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal nicht die isotopische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (vulkanische Gläser;  $\delta^{18}\text{O}$  um +10 ‰ rel. SMOW, MATSUMOTO 1992) widerspiegelt.

MATTHEWS (1980) bestimmte das Sauerstoffisotopen-Verhältnis für eine Analcim-Probe aus Colorado im Rahmen seiner Studie zur Kinetik der Reaktion:

Analcim + Quarz  $\rightarrow$  Albit +  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne jedoch die Probenvorbereitung zu diskutieren.

Auch im Rahmen des *Deep Sea Drilling Projects* (DSDP) wurden gelegentlich Untersuchungen zur Sauerstoffisotopie mariner Zeolithe veröffentlicht. So ermittelten STAUDIGEL *et al.* (1981) und HONNOREZ *et al.* (1983)  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Analcim aus den DSDP-Sites 417A bzw. 504B und BÖHLKE *et al.* (1984) bestimmten das Sauerstoffisotopen-Verhältnis für eine Phillipsit-Probe aus der DSDP-Site 396B.

KARLSSON *et al.* (1988) veröffentlichten erstmals Daten zur Fraktionierung und Reaktionskinetik des Sauerstoffisotopen-Austausches zwischen Analcim und Wasser für Temperaturen unter 300°C. Sie erkannten eine starke Ähnlichkeit der Analcim-Wasser Fraktionierungskurve mit der des Systems Calcit-Wasser und schlossen daraus, daß

Bildungstemperaturen für Analcim anhand der Calcit-Wasser Fraktionierungskurve berechnet werden könnten. STALLARD & BOLES (1989) publizierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Laumontit und Stilbit aus Gangfüllungen mariner vulkanogener Sedimente der Hokonui Hills in Neuseeland.

Eine der umfangreichsten Veröffentlichungen zur Isotopengeochemie von Zeolithen ist die Arbeit von KARLSSON (1988). Er untersuchte das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Gerüstsauerstoffs, sowie die Sauerstoff- und Wasserstoffisotopen-Verhältnisse des Kristallwassers von Analcim, Chabazit, Klinoptilolith, Laumontit, Mordenit und Natrolith. Er diskutierte und verglich außerdem die verschiedenen Probenvorbereitungs-, und Analyseverfahren (Kationenaustausch, Progressive Fluorierung, Dehydrierung), die bei Isotopenmessungen an wasserhaltigen Silikaten Anwendung finden können. Die im Rahmen seiner Studie untersuchten Klinoptilolith-Proben stammten aus einem Bodenhorizont in Houla, Texas. Er bestimmte den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Proben auf +31 ‰ rel. SMOW, konnte jedoch aufgrund fehlender Porenwasserdaten keinen genauen Fraktionierungsfaktor Klinoptilolith-Wasser errechnen. Als Zusammenfassung dieser Arbeit veröffentlichten KARLSSON & CLAYTON (1990) ein Manuskript mit dem Titel "*Oxygen and hydrogen geochemistry of zeolites*". Hierin diskutieren die Autoren unter anderem nochmals die Klinoptilolith-Wasser Fraktionierung und schätzen den Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  auf 1.027 bis 1.035, wobei die relativ große Spannweite von  $\alpha$  aus den fehlenden Daten zur Temperatur und isotopischen Zusammensetzung des Porenwassers resultierte.

In den neuesten Arbeiten zu diesem Thema diskutierten FENG & SAVIN (1991, 1993a,b) die analytischen Methoden zur Isotopenmessung an Zeolithen und untersuchten die Kinetik und Mechanismen des Sauerstoffisotopen-Austausches zwischen Zeolithen und Wasser. Sie entdeckten bei verschiedenen Dehydrierungs-Experimenten eine Isotopenfraktionierung zwischen Gerüstsauerstoff und Kristallwasser in Stilbit, Heulandit und Klinoptilolith während des Dehydrierungsprozesses und stellten eine Methode vor um diesen Austauschereffekt zu minimieren (siehe Kap. 7.3). Allerdings lagen die  $\delta^{18}\text{O}$ -Ausgangswerte der von FENG & SAVIN (1991) gemessenen Klinoptilolith-Proben bei nur 17 ‰ rel. SMOW, einem für sedimentären Klinoptilolith ungewöhnlich niedrigen Wert, so daß eine Verunreinigung des Probenmaterials nicht ausgeschlossen erscheint. Tab. 9 gibt einen Überblick über die bisher aus der Literatur bekannten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Klinoptilolith.

Tab. 9: Zusammenstellung der aus der Literatur bekannten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Klinoptilolith (alle Angaben rel. SMOW).

Bearbeiter	Lokation	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$
SAVIN (1970)	"deep sea"	+28 ‰
LEE (1987)	Daito Rücken, NW-Pazifik	+30.01 ‰
KARLSSON (1988)	Houla, Texas	+31.5 ‰
"	"	+30.5 ‰
FENG & SAVIN (1991, 1993a)	Yucca Mountain, Nevada	+17.03 ‰

Aus den bisher diskutierten Arbeiten zum Thema Sauerstoffisotope in Klinoptilolith ergeben sich eine Reihe von Problemen. Zum einen finden sich in den älteren Arbeiten nur bei SAVIN (1967) detaillierte Angaben zur Probenvorbereitung (Dehydrierung), sowie eine Abschätzung der analytischen Genauigkeit. Die Reproduzierbarkeit der Analysen wird sogar erst von KARLSSON (1988) diskutiert. Zum anderen lagen zu keiner der bisher untersuchten Klinoptilolith-Proben die dazugehörigen Porenwasser- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten vor, so daß eine verlässliche Bestimmung des Fraktionierungsfaktors Klinoptilolith-Porenwasser bisher nicht erfolgen konnte.

Unsere Untersuchungen konzentrieren sich auf das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Gerüstsauerstoffes, da KARLSSON (1988) in seiner Arbeit zeigen konnte, daß sich das Sauerstoffisotopen-Verhältnis des Kristallwassers von Klinoptilolith sehr schnell auf die jeweils herrschende Umgebung einstellt und somit keine Aussagen zu den Bildungsbedingungen mehr zu erwarten sind. Er fand  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte von  $-8.9\text{‰}$  rel. SMOW, die dem  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der Luftfeuchtigkeit des Labors, in dem die Proben gelagert wurden entsprachen.

## 7.2 Isotopenthermometrie

Das Potential der Anwendung von Untersuchungen stabiler Isotope in der Geologie wurde zuerst von UREY (1947) erkannt. In seiner Veröffentlichung "*The thermodynamic properties of isotopic substances*" zeigte er anhand von theoretischen Betrachtungen, daß die Isotopenverteilung zwischen zwei gasförmigen Substanzen temperaturabhängig ist. Er schloß daraus, daß auch die Sauerstoffisotopen-Fraktionierung zwischen Calcit und Meerwasser groß genug sein dürfte, um daraus eine Abschätzung der Bildungstemperatur für dieses Mineral zu erhalten. Seitdem finden eine Vielzahl von Mineral-Wasser- oder Mineral-Mineral-Paaren als sog. Isotopenthermometer ihre Anwendung. Einen Überblick über einige in der Geologie verwendeten Paare und den dazugehörigen Temperaturkurven geben FRIEDMAN & O'NEIL (1976).

Grundlage für die Isotopen-Thermometrie ist die Bestimmung von Fraktionierungsfaktoren, die ein Maß für die Verteilung eines stabilen Isotopes zwischen zwei Spezies sind, und direkt von der Temperatur abhängen (UREY 1947). Druckänderungen hingegen haben unterhalb von 20 kbar, also praktisch im gesamten Bereich der Erdkruste keinen entscheidenden Einfluß auf die Isotopenfraktionierung zwischen zwei Substanzen (CLAYTON 1981).

Fraktionierungsfaktoren können durch theoretische Betrachtungen, Laborexperimente, oder die Beobachtung natürlicher Vorgänge, also empirisch, bestimmt werden, falls diese Vorgänge in Form einer Equilibriumsreaktion ablaufen. Die letztgenannte Methode, also die Ableitung von Fraktionierungsfaktoren aus natürlichen Abläufen findet vor allem im niedrigtemperierten Bereich Verwendung, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit für experimentelle Untersuchungen zumeist zu gering ist.

Ein Problem, das sich aus der empirischen Ableitung von Fraktionierungsfaktoren ergibt, ist der Nachweis, daß der Isotopenaustausch zwischen zwei Substanzen im Equilibrium erfolgte. Dies ist jedoch immer dann möglich, wenn in einem System sowohl die Temperatur, als auch die isotopische Zusammensetzung aller Reaktionspartner (z.B. Mineral und Porenwasser) direkt bestimmt werden können (z.B. ESLINGER & SAVIN 1973; KITA *et al.* 1985).

Untersuchungen zur Eignung von Zeolithen als Isotopenthermometer wurden unter anderem von SAXENA & TAYLOR (1963), VON BALLMOOS & MEIER (1982), KARLSSON (1988) und FENG & SAVIN (1993b) durchgeführt. Alle genannten Autoren wählten einen experimentellen Ansatz, also Isotopen-Austauschexperimente bei kontrollierten Temperaturen, um Fraktionierungsfaktoren zwischen verschiedenen Zeolithen und Wasser zu bestimmen. Die hierbei für eine vertretbare Reaktionsgeschwindigkeit notwendigen Temperaturen lagen jedoch immer bei  $>100^{\circ}\text{C}$ , also außerhalb des für viele diagenetische Fragestellungen interessanten Bereichs.

In den folgenden Abschnitten wird nun versucht, temperaturabhängige Fraktionierungsfaktoren für Klinoptilolith anhand von empirischen Daten zu ermitteln, wobei die hierfür notwendigen Parameter, also Temperatur und isotopische Zusammensetzung der Reaktionspartner in zwei der drei untersuchten Bohrungen vorliegen. Für Site 762 stehen keine  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten des Porenwassers zur Verfügung, so daß diese Bohrung nicht zur Bestimmung des Fraktionierungsfaktors herangezogen wurde. Anhand dieser Ergebnisse wird dann die Eignung von Klinoptilolith als Isotopenthermometer diskutiert.

### 7.3 Austausch des in der Klinoptilolith-Struktur gebundenen Wassers

FENG & SAVIN (1991) konnten zeigen, daß es bei der in Kap. 3.4.2 beschriebenen schrittweisen Dehydrierung bei einigen Zeolithen zu einer Fraktionierung zwischen Gerüstsauerstoff und Kristallwasser kommen kann, da sich die isotopische Zusammensetzung des Kristallwassers von der des Silikatkomplexes unterscheidet.

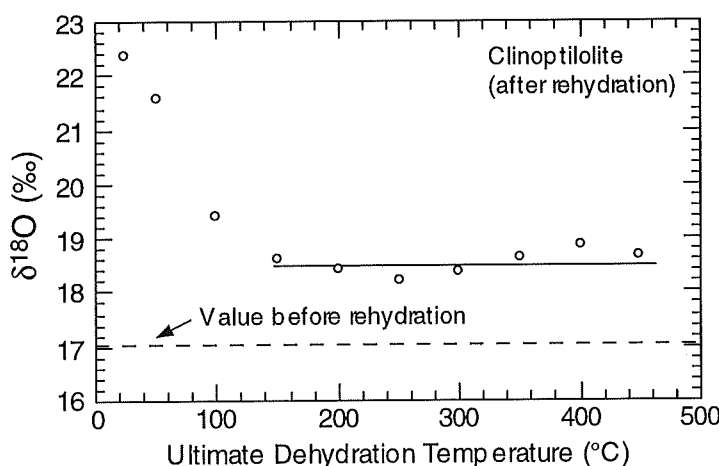


Abb 36:  
 $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Gerüstsauerstoffs von Klinoptilolith nach dem Austausch des Kristallwassers mit Wasserdampf von  $+93\text{‰}$  (SMOW). Die gestrichelte Linie gibt den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gerüstsauerstoffs vor dem Austausch des Kristallwassers an ( $17.03 \pm 0.10\text{‰}$ ); die durchgezogene Linie den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert nach dem Austausch ( $18.56 \pm 0.18\text{‰}$ ; nach FENG & SAVIN 1993a).

Dies kann im Fall von Klinoptilolith zu einer Änderung des  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Wertes von bis zu 1.5 ‰ führen (Abb. 36). Allerdings wäre bei den tatsächlich zu erwartenden Isotopenwerten des Kristallwassers von ca. -7 ‰ rel. SMOW (KARLSSON 1988) der durch eine Isotopenfraktionierung verursachte Fehler wesentlich geringer. So ergab sich für Stilbit, ebenfalls ein Zeolithmineral, bei einer isotopischen Zusammensetzung des Kristallwassers von -10 ‰ rel. SMOW ein Fehler des  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ -Wertes von 0.28 ‰. Für Klinoptilolith nehmen FENG & SAVIN (1991) einen noch geringeren Fehler an. Dieser würde dann schon unterhalb der Meßgenauigkeit des Analyseverfahrens liegen, so daß eine Isotopenfraktionierung zwischen dem Sauerstoff des Kristallwassers und dem des Silikatgerüsts keine Rolle spielen dürfte.

Um nun zu untersuchen, ob dennoch bei den hier bearbeiteten Proben Fraktionierungseffekte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinflussen können, wurde an sechs Zeolithproben ein Austauschexperiment durchgeführt (vgl. Kap. 3.4.5). Die Ergebnisse dieses Austauschexperimentes sind in Tab. 10 dargestellt.

Tab. 10: Effekt des Austausch des Kristallwassers auf die Sauerstoffisotopen-Zusammensetzung des Gerüstsauerstoffes von dehydriertem Klinoptilolith.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{initial}}$ : Isotopenzusammensetzung vor dem Austauschexperiment;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{exchange}}$ : Isotopenzusammensetzung nach dem Austausch des Kristallwassers mit Wasserdampf von -17 ‰ rel. SMOW.

Probe	$\delta^{18}\text{O}_{\text{initial}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{exchange}}$ (‰)	$\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{initial-exchange}}$ (‰)
672/39X/02/02-04	28.3	27.5	- 0.8
672/40X/04/35-37	29.0	27.9	-1.1
672/40X/06/70-72	28.4	28.1	-0.3
672/41X/02/105-107	28.8	28.2	-0.6
672/43X/05/80-82	31.2	31.6	+0.4
672/48X/01/50-52	30.5	29.5	-1.0

Die Differenzen zwischen den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten vor und nach dem Austausch des Kristallwassers zeigen, mit einer Ausnahme, einen generellen Trend hin zu weniger negativen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten mit einer Streuung der  $\Delta\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -0.3 bis -1.1 ‰.

Wenn Fraktionierungsvorgänge während der Dehydrierung für die beobachteten Differenzen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verantwortlich wären, wäre nach den Untersuchungen von KARLSSON (1988) und FENG & SAVIN (1991) jedoch eine Verschiebung des Isotopensignals um einen konstanten Betrag zu erwarten (Abb. 36). Eine Ursache für die beobachtete Streuung der Isotopenwerte ist vermutlich in isotopischen Inhomogenitäten des Probenmaterials zu suchen.

So würden z.B. Verunreinigungen durch Tonminerale mit  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von um 20 ‰ rel. SMOW (z.B. SAVIN & EPSTEIN 1970) zu einer Erniedrigung des Isotopensignals führen, Biogenopal oder Opal-CT, die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von bis zu 44 ‰ rel. SMOW aufweisen können (BOTZ & BOHRMANN 1991), zu einer Erhöhung der Isotopenwerte der gemessenen

Proben. Durch die Belegung von z.B. Tonmineralen mit isotopisch leichtem Wasser kann dieser Effekt sogar noch verstärkt werden. Da unter dem Rasterelektronenmikroskop immer wieder solche Verunreinigungen in den untersuchten Proben gefunden wurden und diese z.T. auch an den Klinoptilolith-Kristallen hafteten, dürfte die so entstehende Probeninhomogenität der Verursacher der beobachteten Differenzen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sein.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich eine, durch Dehydrierung und Probeninhomogenität verursachte Unsicherheit bei der Sauerstoffisotopen-Bestimmung von Klinoptilolith von maximal  $\pm 0.55$  ‰. Dies entspricht der Standardabweichung der nach dem Austauschexperiment am weitesten voneinander abweichenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte einer Probe (Probe 672/40X/04/35-37).

#### 7.4 $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Klinoptilolithe

Die Ergebnisse der Sauerstoffisotopen-Messungen sind in Tab. 11 zusammengefaßt. Alle Angaben sind bezogen auf "Standard Mean Ocean Water" (SMOW). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Gerüstsauerstoffs ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ ) der untersuchten Klinoptilolithe schwanken zwischen +18.7 und +32.8 ‰. Die Mittelwerte liegen für Site 672 bei +29.8 ‰ und für Site 762 bei +30.4 ‰. In Bohrung 797 ist das Mittel der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte +21.1 ‰.

Die, im Vergleich zu den Bohrungen im Bereich der Barbados Subduktionszone und des Exmouth Plateaus, weniger positiven  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Proben aus Site 797 stehen in guter Übereinstimmung mit den, aufgrund des steileren geothermischen Gradienten, höheren Bohrlochtemperaturen in den Sedimenten des Yamato-Beckens. Allgemein deuten die positiven  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf eine authigene Bildung der untersuchten Zeolithe bei relativ niedrigen Temperaturen hin (KARLSSON 1988).

Tab. 11: Ergebnisse der  $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen an den untersuchten Klinoptilolithen. Die angegebenen Temperaturen sind aus den jeweiligen geothermischen Gradienten im Gebiet der Bohrung errechnet (Barbados Subduktionszone: SHIPLEY *et al.* 1995; Exmouth Plateau: HAQ *et al.* 1990; Yamato-Becken: TAMAKI *et al.* 1990). Porenwasser  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten aus VROLIJK *et al.* (1990) (Leg 110) und BRUMSACK *et al.* (1992) (Leg 127).

Probe	Tiefe (mbsf)	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Klinop}}$ (‰) <sup>a</sup>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰) <sup>b</sup>	$\alpha$
Barbados Subduktionszone					
66°C/km					
672/39X/02	352.8	25.3	<b>28.3</b>	-3.3	<b>1.032</b>
672/40X/04	365.6	26.1	<b>29.0</b>	-3.3	<b>1.032</b>
672/40X/06	369.0	26.4	<b>28.4</b>	-3.3	<b>1.032</b>
672/41X/02	372.8	26.6	<b>28.8</b>	-3.5	<b>1.032</b>
672/43X/03	392.8	27.9	<b>30.9</b>	-3.5	<b>1.034</b>
672/43X/05	396.1	28.1	<b>31.2</b>	-3.5	<b>1.035</b>
672/48X/01	437.3	30.9	<b>30.5</b>	-3.5	<b>1.034</b>
672/48X/01	437.3	30.9	<b>30.8</b>	-3.5	<b>1.034</b>
672/48X/02	439.3	31.0	<b>30.6</b>	-3.5	<b>1.034</b>

Tab. 11: (Forts.)

Probe	Tiefe (mbsf)	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Klinop}}$ (‰) <sup>a</sup>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰) <sup>b</sup>	$\alpha$
Exmouth Plateau					
85°C/km					
762/18H/05	163.5	17.9	<b>26.9</b>		
762/06X/01	208.5	21.7	<b>29.2</b>		
762/07X/03	221.7	22.8	<b>29.5</b>		
762/08X/04	232.0	23.7	<b>30.2</b>		
762/11X/01	256.5	25.8	<b>31.8</b>		
762/11X/01	256.5	25.8	<b>32.0</b>		
762/12X/03	268.5	26.8	<b>28.9</b>		
762/12X/04	270.8	27.0	<b>31.4</b>		
762/21X/02	352.6	34.0	<b>32.8</b>		
762/25X/01	389.55	37.1	<b>29.8</b>		
762/30X/01	431.9	40.7	<b>31.6</b>		
762/31X/03	444.1	41.7	<b>30.9</b>		
762/39X/01	517.0	47.9	<b>30.5</b>		
Yamato-Becken					
121°C/km					
797/33X/04	307.4	39.2	<b>21.5</b>	-5.3	<b>1.027</b>
797/35X/02	323.1	41.1	<b>19.7</b>	-4.6	<b>1.024</b>
797/40X/02	370.6	46.8	<b>19.3</b>	-6.0	<b>1.025</b>
797/42X/01	388.0	48.9	<b>18.7</b>	-6.0	<b>1.025</b>
797/46X/01	427.6	53.7	<b>23.6</b>	-6.5	<b>1.030</b>
797/46X/01	427.6	53.7	<b>24.0</b>	-6.5	<b>1.031</b>

<sup>a</sup> analytische Genauigkeit (vgl. Kap. 3.4.5):  $\pm 0.20$  ‰ (1  $\sigma$ )<sup>b</sup> analytische Genauigkeit:  $\pm 0.1$  ‰ (1  $\sigma$ )

## 7.5 Diskussion

Betrachtet man das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal zunächst in Abhängigkeit von der Tiefe, so erkennt man überraschenderweise, daß in den Bohrungen 672 und 762 die untersuchten Zeolithe mit zunehmender Tiefe, und somit auch Temperatur im Sediment, einen leichten Trend hin zu positiveren Isotopenwerten zeigen (Abb. 37). Für Site 797 erkennt man dagegen keine deutliche Beziehung zwischen Tiefe und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der Zeolithe.

Da der Grad der Isotopenfraktionierung zwischen zwei Substanzen jedoch mit steigender Temperatur abnimmt, sollten, bei gleicher isotopischer Zusammensetzung des Porenwassers, auch die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der untersuchten Zeolithe mit steigender Temperatur bzw. Tiefe abnehmen, vorausgesetzt ihre Bildungstemperatur entspricht der heute herrschenden Bohrlochtemperatur. Für die beobachtete, zunehmend schwerer werdende isotopische Zusammensetzung der Klinoptilolithe ist entweder eine Zeolithbildung bei niedrigeren Temperaturen oder im Equilibrium mit einem an  $^{18}\text{O}$  angereicherten Porenwasser denkbar.

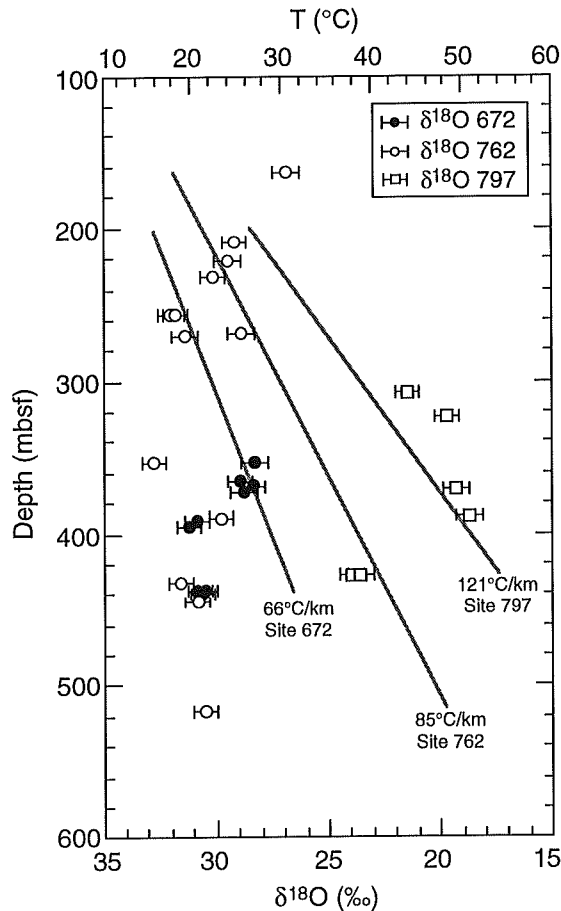


Abb. 37: Plot der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Gerüstsaurestoffs authigener Klinoptilolithe gegen die Tiefe im Sediment. Ebenfalls eingezeichnet sind die geothermischen Gradienten der drei untersuchten Bohrungen.

Für das Exmouth Plateau wird von KOPSEN & MCGANN (1985) eine Zunahme des geothermischen Gradienten seit 13 Ma diskutiert, die zu der beschriebenen Zunahme der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte authigener Klinoptilolithe mit der Tiefe geführt haben könnte. Im Bereich der Barbados Subduktionszone sind bisher keine solchen Veränderungen beschrieben worden, scheinen jedoch, genauso wie die Veränderung der isotopischen Zusammensetzung des Porenwassers im dynamischen System eines aktiven Kontinentalrandes durchaus denkbar.

### 7.5.1 Fraktionierungsfaktor $\alpha$

Wie schon in Kap. 7.2 erwähnt, gibt der Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  ein Maß für die Verteilung eines stabilen Isotopes zwischen zwei Substanzen A und B. Er ist definiert als:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (1)$$

wobei  $R_A$  und  $R_B$  die Isotopenverhältnisse (z.B.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) in den Substanzen A und B bezeichnen. Bezogen auf die üblicherweise verwendete  $\delta$ -Notation bedeutet dies:

$$\alpha_{A-B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} \quad (2)$$



Anstelle von  $\alpha$  wird die Isotopenfraktionierung häufig auch als  $1000\ln\alpha$  angegeben, wobei  $1000\ln\alpha$  von  $\alpha = 1.00x$  in etwa  $x$  ist (z.B.  $\alpha = 1.0036 \rightarrow 1000\ln\alpha \approx 3.6$ ).  $1000\ln\alpha$  entspricht also in etwa der Isotopenfraktionierung in Promille. Zur temperaturabhängigen Darstellung wird dieser Fraktionierungsfaktor zumeist gegen  $10^6/T^2$  (T in K) aufgetragen, wodurch sich relativ einfache oder sogar lineare Beziehungen ableiten lassen (z.B. FRIEDMAN & O'NEIL 1976).

Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Untersuchungen an Klinoptilolith (LEE 1987; KARLSSON 1988; FENG & SAVIN 1991), war es in der vorliegenden Arbeit erstmals möglich, den Fraktionierungsfaktor zwischen Klinoptilolith und Porenwasser bei Temperaturen von ca. 25 bis 50°C zu bestimmen (Tab. 11; Abb. 38).

Aus (2) folgt somit für  $\alpha$ :

$$\alpha_{\text{Klinopt.} - \text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 + 28.6\text{‰}}{1000 + (-3.3\text{‰})} = 1.032 \text{ (bei } 25^\circ\text{C)}$$

Daraus ergibt sich eine Isotopenfraktionierung von  $31.6 \pm 0.2^a$  ‰ für das System Klinoptilolith - Porenwasser bei 25°C. Dieser Wert befindet sich im Bereich der in der Literatur existierenden Abschätzungen für die Sauerstoffisotopen-Fraktionierung Klinoptilolith - Porenwasser (27-35 ‰) bei "sedimentären Temperaturen" (KARLSSON & CLAYTON 1990). Für höhere Temperaturen konnte wegen der größeren Streuung der Daten (vgl. Kap. 7.5) nur eine gröbere Abschätzung des Fraktionierungsfaktors erfolgen. Aus den Daten der Bohrung 797 ergeben sich so Fraktionierungsfaktoren von ca. 1.027 ( $26.6 \pm 0.2$  ‰) bei 40°C und 1.025 ( $24.7 \pm 0.2$  ‰) bei 50°C (Tab. 11).

FENG & SAVIN (1993a) berechneten eine Formel für den theoretischen Fraktionierungsfaktor zwischen Klinoptilolith und Wasser, die auf dem Modell der Verteilung der Si-O-Si, Al-O-Si und Al-O-Al Bindungen in der Silikatstruktur von Klinoptilolith beruht. Danach ist der Fraktionierungsfaktor zwischen dem Gerüstsauerstoff von Klinoptilolith und Wasser:

$$1000\ln\alpha = 0.299 - 4.26 \cdot 10^3/T + 4.10 \cdot 10^6/T^2 \quad (3)$$

(FENG & SAVIN 1993a; T in K)

Berechnet man aus dieser Beziehung nun den theoretischen Fraktionierungsfaktor bei 25°C, so erhält man für  $1000\ln\alpha = 32.13$  (40°C: 28.5; 50°C: 26.4). Die berechnete Isotopenfraktionierung bei 25°C steht in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit empirisch ermittelten Wert von  $31.6 \pm 0.2$  für  $1000\ln\alpha$ , so daß angenommen werden kann, daß ein relativ verlässlicher Fraktionierungsfaktor für das System Klinoptilolith - Porenwasser ermittelt werden konnte.

<sup>a</sup> Berechnete Standardabweichung ( $1\sigma$ ) nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung in DOERFFEL (1987).

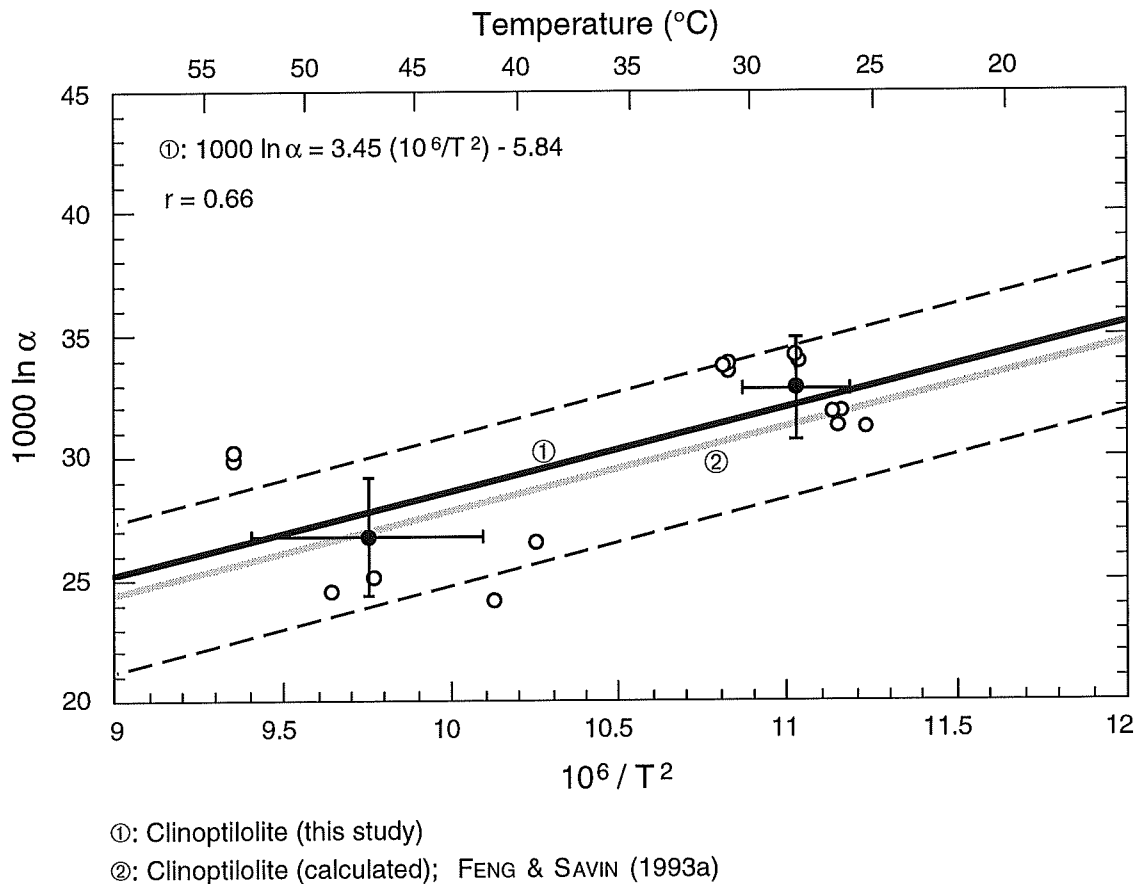


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffisotopen-Fraktionierung zwischen Klinoptilolith und Porenwasser. Linie ① stellt die lineare Regression durch die Datenpunkte dar (offene Symbole). Gerade ② repräsentiert die von FENG & SAVIN (1993a) errechnete Isotopenfraktionierung zwischen Klinoptilolith und Wasser. Die geschlossenen Symbole repräsentieren die Mittelwerte der Daten aus den Bohrungen 672 und 797. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung ( $\pm 1\sigma$ ). Die gestrichelten Linien entsprechen der, für die Gleichung von FENG & SAVIN (1993a) angegebenen Genauigkeit der  $1000\ln\alpha/10^6T^{-2}$ -Beziehung von  $\pm 2$ -3 ‰ (SAVIN & LEE 1988).

### 7.5.2 Bildungstemperaturen und geothermische Gradienten

Zur Abschätzung der Bildungstemperaturen der Klinoptilolithe in den Bohrungen 672 und 797 wurde nun die von FENG & SAVIN (1993a) errechnete  $\delta^{18}\text{O}/T$ -Beziehung herangezogen. Für die Berechnung dieser Bildungstemperaturen folgt so aus (3):

$$T [^\circ\text{C}] = \sqrt{\left(\frac{4.26 \cdot 10^3}{2(1000\ln\alpha - 0.299)}\right)^2 + \frac{4.1 \cdot 10^6}{1000\ln\alpha - 0.299}} - \frac{4.26 \cdot 10^3}{2(1000\ln\alpha - 0.299)} - 273.16 \quad (6)$$

(FENG & SAVIN 1993)

Tabelle 12 faßt die so ermittelten Temperaturen zusammen, die in Abb. 39 zusammen mit den, für die Bohrungen 672 und 797 ermittelten geothermischen Gradienten von 66 bzw. 121 °C dargestellt sind. Die für die Bildungstemperaturen angegebenen Spannen

resultieren aus der, für die Gleichung von FENG & SAVIN (1993a) angegebenen Genauigkeit der  $1000\ln\alpha/10^6T^2$ -Beziehung von  $\pm 2\text{--}3\text{‰}$  (SAVIN & LEE 1988) und der in dieser Arbeit erreichten Reproduzierbarkeit der  $1000\ln\alpha$ -Werte von  $\pm 0.2\text{‰}$ .

Tab. 12: Fraktionierungsfaktoren, aus dem geothermischen Gradienten extrapolierte Bohrlochtemperaturen und die aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten berechneten Bildungstemperaturen authigener Klinoptilolithe in den Bohrungen 672 und 797.

Probe	Tiefe (mbsf)	$1000\ln\alpha$	Bohrlochtemp.		Bildungstemperatur Klinoptilolith ( $^{\circ}\text{C}$ )
			66 $^{\circ}\text{C}/\text{km}$		FENG & SAVIN (1993a)
672/39X/02	352.82	31.2	25.3		29 $\pm$ 11
672/40X/04	365.65	31.9	26.1		26 $\pm$ 10
672/40X/06	369.00	31.3	26.4		28 $\pm$ 11
672/41X/02	372.85	31.9	26.6		26 $\pm$ 10
672/43X/03	392.85	33.9	27.9		18 $\pm$ 10
672/43X/05	396.10	34.2	28.1		17 $\pm$ 10
672/48X/01	437.30	33.6	30.9		20 $\pm$ 10
672/48X/01	437.30	33.8	30.9		19 $\pm$ 10
672/48X/02	439.30	33.7	31.0		19 $\pm$ 10
121 $^{\circ}\text{C}/\text{km}$					
797/33X/04	307.40	26.6	39.2		49 $\pm$ 13
797/35X/02	323.10	24.1	41.1		62 $\pm$ 15
797/40X/02	370.65	25.1	46.8		56 $\pm$ 14
797/42X/01	387.98	24.5	48.9		59 $\pm$ 15
797/46X/01	427.56	29.8	53.7		34 $\pm$ 11
797/46X/01	427.56	30.2	53.7		33 $\pm$ 11

Für Site 797 wird deutlich, daß die Bildungstemperaturen für Klinoptilolith relativ gleichmäßig um die aus dem geothermischen Gradienten extrapolierten Sediment-Temperaturen streuen (Abb. 39 re). Daher kann eine Bildung der Klinoptilolithe nahe dem isotopischen Equilibrium mit den rezenten Bohrlochtemperaturen angenommen werden.

In den Sedimenten der Bohrung 672 zeigt sich ein komplizierteres Bild. Man erkennt hier, daß die Klinoptilolithe im oberen Bereich des zeolithführenden Intervalls Bildungstemperaturen anzeigen, die den heute herrschenden Bohrlochtemperaturen entsprechen (Abb. 39 li). Dies weist, wie auch in Bohrung 797, auf eine rezente Klinoptilolith-Bildung im Equilibrium mit dem Porenwasser hin. Dagegen scheinen die Klinoptilolithe im tieferen Teil der Bohrung bei niedrigeren Temperaturen oder im Kontakt mit isotopisch positiveren Porenwasser gebildet worden zu sein.

Möglicherweise war der geothermische Gradient zur Zeit der Bildung dieser Klinoptilolithe niedriger, als dies heute der Fall ist. Es müßte somit, unter Annahme einer fortschreitenden diagenetischen Klinoptilolith-Bildung, zu einer isotopischen Zonierung in den Klinoptilolith-Kristallen gekommen sein.

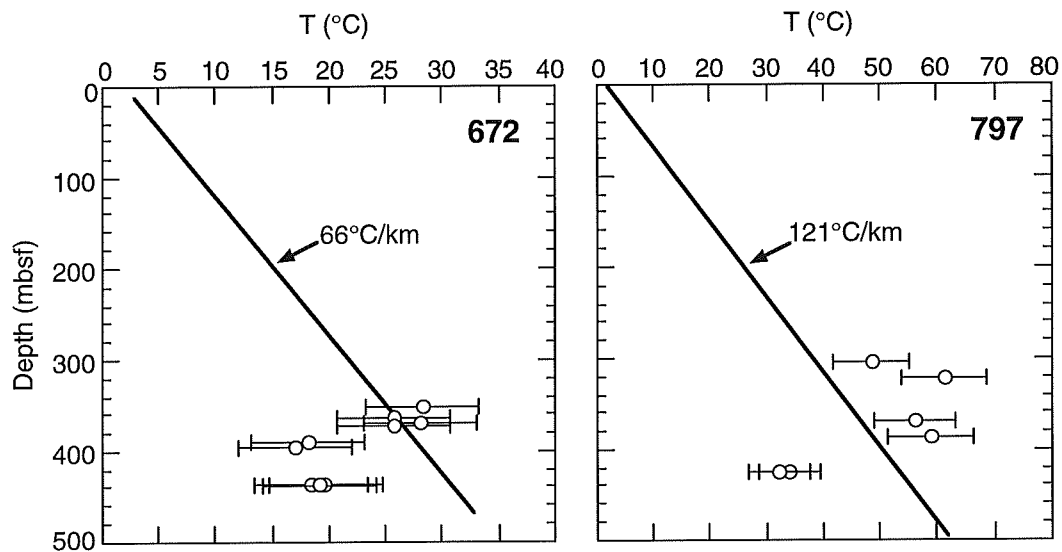


Abb. 39: Temperatur / Tiefen-Plots für die Bohrungen 672 und 797. Dargestellt sind die, für die jeweiligen Sites ermittelten geothermischen Gradienten und die aus den Sauerstoffisotopen errechneten Bildungstemperaturen für authigenen Klinoptilolith (offene Symbole). Die Fehlerbalken ergeben sich aus der, für die Gleichung von FENG & SAVIN (1993a) angegebenen Genauigkeit der  $1000\ln\alpha/10^6T^2$ -Beziehung von  $\pm 2-3\%$  (SAVIN & LEE 1988) und der in dieser Arbeit erreichten Reproduzierbarkeit der  $1000\ln\alpha$ -Werte von  $\pm 0.2\%$ .

### 7.5.3 Die $1000\ln\alpha/T$ -Beziehung

Aus den bisherigen Ergebnissen wird deutlich, daß für Temperaturen um  $25^\circ\text{C}$  die Werte für  $1000\ln\alpha$  in einem relativ eng begrenzten Bereich um die theoretische  $1000\ln\alpha/T$ -Beziehung von FENG & SAVIN (1993a) liegen (Abb. 38). Für höhere Temperaturen erkennt man jedoch, daß die Werte für  $1000\ln\alpha$  eine größere Schwankungsbreite besitzen. Gründe für diese Streuung können 1) in einer mangelnden isotopischen Homogenität der Proben infolge von Verschmutzungen, 2) in einer ungenauen Bestimmung der Bohrlochtemperatur und 3) in einer isotopischen Zonierung der Kristalle liegen.

Die Bestimmung des geothermischen Gradienten aus Bohrlochmessungen ist immer auch mit gewissen Unsicherheiten behaftet. So wurde z.B. der geothermische Gradient im Bereich der Barbados Subduktionszone (Leg 110) zunächst mit  $79^\circ\text{C/km}$  angegeben (MASCLE *et al.* 1988), bei einer später im gleichen Gebiet abgeteufte Bohrung (Leg 156; SHIPLEY *et al.* 1995) auf  $66^\circ\text{C/km}$  korrigiert. Auch bei den beiden anderen untersuchten Bohrungen erfolgte die Bestimmung des geothermischen Gradienten mit Hilfe sehr weniger (3-5) *in situ*-Bohrlochmessungen, so daß die hieraus berechneten Temperaturen mit Fehlern behaftet sein können.

Hinzu kommt, daß, wie schon in Kap. 7.5 diskutiert, die in einer bestimmten Tiefe herrschenden Temperaturen nicht den Bildungstemperaturen für einen sich in dieser Tiefe befindenden Klinoptilolith-Kristall entsprechen müssen. Aus den XRD- und REM-Untersuchungen ging hervor, daß die Klinoptilolith-Bildung im oberen Bereich des

zeolithführenden Intervalls einsetzt und mit zunehmender Versenkung (kontinuierlich oder auch diskontinuierlich) fortschreitet. Stellt sich nun also nur das Sauerstoffisotopen-Signal des jeweils neugebildeten Teils eines Klinoptilolith-Kristalls auf die in der jeweiligen Tiefe herrschende Temperatur ein, wird es zu einer isotopischen Zonierung in diesem Kristall kommen. Aus dieser Zonierung kann dann die beobachtete Streuung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte resultieren. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung in verschiedenen Bereichen von maximal 50  $\mu\text{m}$  großen Zeolithen, die nötig wäre um eine isotopische Zonierung aufzulösen, ist bei dem heutigen Stand der Technik noch nicht durchführbar, könnte aber durch den Einsatz hochauflösender Laserablations-Methoden in naher Zukunft auch für Zeolith-Einkristalle möglich werden.

#### 7.5.4 Abschätzung des Porenwasser- $\delta^{18}\text{O}$ -Gradienten für Site 762

Wie in Kap. 7.2 erwähnt, wurden die gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Klinoptilolithe aus den Sedimenten des Exmouth Plateaus nicht für die Abschätzung der Fraktionierungsfaktoren herangezogen, da für diese Bohrung keine Daten zu den Sauerstoffisotopen-Verhältnissen des Porenwassers vorlagen. Basierend auf den, aus den Bohrungen 672 und 797 ermittelten Fraktionierungsfaktoren ist es jedoch möglich eine Abschätzung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassers im Klinoptilolith-führenden Intervall von Site 762 durchzuführen. Hierzu wurde angenommen, daß der Sauerstoffisotopen-Einbau in die Klinoptilolith-Struktur im Equilibrium mit dem Porenwasser stattfand und daß die ermittelten Fraktionierungsfaktoren für den Temperaturbereich in Site 762 (18-48°C) anzuwenden sind.

Benutzt man die von FENG & SAVIN (1993a) ermittelte  $\delta^{18}\text{O}/T$ -Beziehung, so errechnen sich die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassers aus:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{Klinopt.}}}{e^{\left(2.99 \cdot 10^{-4} - \frac{4.26}{T} + \frac{4100}{T^2}\right)}} - 1000 \quad (T \text{ in K}) \quad (4)$$

Verwendet man die in dieser Arbeit ermittelte  $\delta^{18}\text{O}/T$ -Beziehung, so ergibt sich:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{Klinopt.}}}{e^{\left(\frac{3.45 \cdot (10^6/T^2) - 5.84}{1000}\right)}} - 1000 \quad (T \text{ in K}) \quad (5)$$

Tabelle 13 faßt die so errechneten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassers zusammen. Findet die Kristallisation von authigenem Klinoptilolith im Equilibrium mit dem Porenwasser statt, schwanken die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassers zwischen -8.3 und +3.3 ‰.

Tab. 13: Theoretische  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Porenwasser in Bohrung 762 bei einer Klinoptilolith-Kristallisation im Equilibrium mit diesem Porenwasser.

Probe	Tiefe (mbsf)	T (°C) 85 °C/km	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) Klinoptilolith	Berechneter $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Porenwassers (‰)	
				FENG & SAVIN (1993a)	diese Arbeit
762/18H/05	163.53	17.9	26.9	-7.5	-8.3
762/06X/01	208.50	21.7	29.2	-4.2	-5.0
762/07X/03	221.66	22.8	29.5	-3.7	-4.5
762/08X/04	232.00	23.7	30.2	-2.7	-3.5
762/11X/01	256.46	25.8	31.8	-0.6	-1.5
762/11X/01	256.46	25.8	32.0	-0.4	-1.3
762/12X/03	268.50	26.8	28.9	-3.1	-4.0
762/12X/04	270.77	27.0	31.4	-0.7	-1.5
762/21X/02	352.60	34.0	32.8	2.4	1.6
762/25X/01	389.55	37.1	29.8	0.2	-0.7
762/30X/01	431.90	40.7	31.6	2.8	1.9
762/31X/03	444.10	41.7	30.9	2.3	1.5
762/39X/01	517.00	47.9	30.5	3.3	2.4

Aus den Untersuchungen von LAWRENCE (1989) geht hervor, daß diagenetische Prozesse, wie z.B. die Bildung authigener Karbonate, in flachen Teufen eine Verschiebung des Porenwasser  $\delta^{18}\text{O}$ -Signals hin zu negativen Werten bewirken. In größerer Sedimenttiefe können solche diagenetischen Prozesse jedoch zu positiven  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Porenwassers führen (Abb. 40).

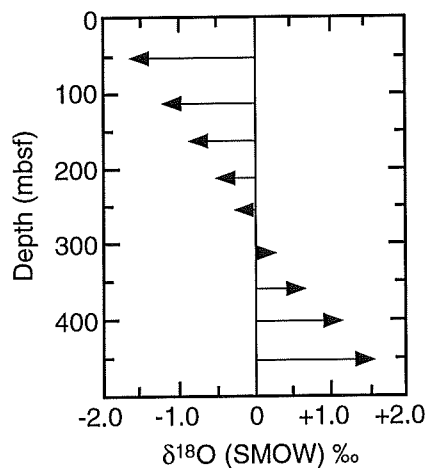


Abb. 40: Schematische Darstellung der potentiellen Veränderungen des Porenwasser- $\delta^{18}\text{O}$ -Signals in karbonatischen Sedimenten mit der Tiefe (nach LAWRENCE 1989).

Die aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der untersuchten Zeolithe abgeschätzten Sauerstoffisotopen-Daten für Porenwasser in Bohrung 762 stehen in recht guter Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen. Auch hier erkennt man, daß Porenwasser, das sich im Equilibrium mit authigenem Klinoptilolith befindet, bis in eine Tiefe von ca. 300 m negative  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen würde. In größerer Tiefe dagegen sollte das Porenwasser demnach an  $^{18}\text{O}$  angereichert sein. Da in den karbonatischen Sedimenten des Exmouth Plateaus immer wieder die Bildung authigene Karbonate beobachtet wurde (vgl. Kap. 4.2), die zu den

beschriebenen Verschiebungen des Porenwasser- $\delta^{18}\text{O}$ -Signals führen würde, erscheint die hier vorgenommen Abschätzung eine gute Annäherung an die tatsächlichen Isotopenverhältnisse im Porenwasser zu erlauben.

### 7.6 Eignung von Klinoptilolith als Geothermometer

Hinsichtlich der Eignung von Klinoptilolith als Isotopenthermometer im niedrig temperierten Bereich ergeben sich aus den durchgeführten Untersuchungen mehrere Schlußfolgerungen:

1) Das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von authigenem Klinoptilolith kann mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 0.2\text{‰}$  bestimmt werden, einer für die meisten diagenetischen Fragestellungen ausreichenden Genauigkeit. Diese Reproduzierbarkeit wird vor allem von der Probenhomogenität kontrolliert, so daß die Separation möglichst reiner Klinoptilolith-Präparate eine Grundvoraussetzung für die Durchführung verlässlicher  $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen und darauf aufbauender Interpretationen ist.

2) In Kombination mit Porenwasser- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten und Bohrlochtemperaturmessungen konnte erstmals der Fraktionierungsfaktor Klinoptilolith-Wasser für Temperaturen zwischen 25 und 50°C bestimmt werden. Dieser empirisch ermittelte Wert befindet sich im unteren Bereich des untersuchten Temperaturspektrums in guter Übereinstimmung mit dem von FENG & SAVIN (1993a) durch theoretische Betrachtungen ermittelten Wert, so daß zwischen Klinoptilolith und Wasser bei 25°C eine Sauerstoffisotopen-Fraktionierung von  $1000\ln\alpha = 31.6 \pm 0.2\text{‰}$  angenommen werden kann.

3) Mit zunehmender Temperatur zeigt sich dagegen eine größer werdende Streuung der Fraktionierungsfaktoren, was darauf hindeutet, daß der Sauerstoffisotopen-Einbau in die Klinoptilolith-Struktur in einer isotopischen Zonierung der Kristalle resultierte.  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Klinoptilolith-Kristallen, die bereits ein größeres Temperaturspektrum durchlaufen haben, besitzen somit offensichtlich ein  $\delta^{18}\text{O}$ -Mischsignal.

Die aus den vorliegenden Daten ermittelte  $1000\ln\alpha/T$ -Beziehung kann dennoch in erster Näherung zur Abschätzung der Bildungstemperaturen von Klinoptilolith herangezogen werden. Liegen  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten des Gerüstsauerstoffs der Klinoptilolithe und des Porenwassers vor, so ergibt sich anhand der hier diskutierten Temperaturbeziehungen eine, wenn auch grobe Abschätzung des Temperaturbereichs einer rezent ablaufenden Klinoptilolith-Bildung. Daraus folgt unter anderem, daß die Bildung authigener Klinoptilolithe in Site 672 bereits bei ca. 20°C einsetzte (Tab. 12), und somit die von IIJIMA (1978), AOYAGI & KAZAMA (1980), OGIHARA & IIJIMA (1990) und anderen Autoren geforderte Mindesttemperatur für die Klinoptilolith-Bildung von 41-56°C keine allgemeine Gültigkeit hat.

4) Um die Eignung von Klinoptilolith als Isotopenthermometer über diese Arbeit hinaus zu überprüfen und eine noch genauere Temperaturabhängigkeit des  $\delta^{18}\text{O}$ -Signals für dieses Mineral zu ermitteln, muß eine experimenteller Ansatz herangezogen werden.

Klinoptilolith-Kristalle müßten entweder bei verschiedenen Temperaturen synthetisiert oder das Kristallwasser durch kontrollierten Isotopenaustausch ersetzt werden. Solche Versuche wurden bereits für andere Zeolithe wie Analcim und Stilbit durchgeführt (KARLSSON 1988; FENG & SAVIN 1993b). Voraussetzung für die Durchführung von Austauschexperimenten ist jedoch, daß das Kristallwasser der untersuchten Zeolithe ohne große Fraktionierungseffekte zwischen Silikatstruktur und Kristallwasser entfernt werden kann. Aus Kap. 7.3 und den Untersuchungen von FENG & SAVIN (1991) geht hervor, daß sich auch Klinoptilolith für einen solchen experimentellen Ansatz eignen würde.



## 8. Schlußfolgerungen

In den marinen Sedimenten der Barbados Subduktionszone, des Exmouth Plateaus, sowie dem Yamato-Becken des Japanischen Meeres wurde das Vorkommen von Klinoptilolith zusammen mit anderen authigenen Silikaten, wie Opal-CT, Quarz und Smektit durch röntgendiffraktometrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen belegt. Abbildung 41 faßt die wichtigsten diagenetischen Prozesse in den untersuchten Bohrungen zusammen.

Aus der vertikalen Abfolge sowie den petrographischen Phasenbeziehungen der authigenen Silikate läßt sich für die untersuchten Bohrungen eine Bildungsreihenfolge von:

- ① Smektit    ② Klinoptilolith    ③ Opal-CT    ④ Quarz

rekonstruieren. Allerdings werden nicht immer alle Stadien der Silikatdiagenese durchlaufen. So kommt es nur in den Sedimenten des Yamato-Beckens zur Bildung von authigenem Quarz, während in den Sedimenten der Barbados Subduktionszone keine diagenetische Smektitbildung beschrieben wurde.

Die Abwesenheit vulkanogener Komponenten, sowie das Wachstum von Klinoptilolith-Kristallen in den Kammern von Foraminiferen und in den Gerüststrukturen kieseliger Mikroorganismen belegen den Zusammenhang zwischen Opal-Lösung und Klinoptilolith-Bildung. Durch fortschreitende Opal-Lösung steigt die Porenwasser-Konzentration von gelöstem Si und Al (HURD 1973), während die, für die Klinoptilolith-Kristallisation notwendigen Gehalte an Erdalkali-Ionen durch Karbonatlösung bereitgestellt werden. Die Lösung von Feldspäten sowie die Umwandlung von Tonmineralen führt vermutlich zu den notwendigen Konzentrationen an Alkali-Ionen im Porenwasser.

Die Kristallisation kleiner, initialer Klinoptilolithen findet so auch zunächst an den Innenwänden von Foraminiferen-Gehäusen statt, in denen sich möglicherweise ein spezielles geochemisches Milieu eingestellt hatte, das die Zeolithbildung begünstigte. Die Existenz solcher chemischer Nischen oder "*microenvironments*" wird auch durch die unterschiedlichen Anteile von Opal-CT und Klinoptilolith in verschiedenen Kammern einer einzigen Foraminifere belegt.

Die zahlreichen Wachstumsunterbrechungen in den Klinoptilolithen und die Beobachtung, daß es immer nur in offenen Porenräumen zur Klinoptilolith-Kristallisation kommen konnte, zeigen, daß die authigene Klinoptilolith-Bildung keine Verdrängungsreaktion darstellt, wie dies bei der Opal-A/CT-Transformation beobachtet werden konnte. Dies belegt auch, daß die authigene Bildung von Klinoptilolith immer in Form eines Lösungs-/Wiederausfällungs-Schrittes erfolgt und es sich nicht um eine *in situ*-Transformation des Ausgangssedimentes handelt.

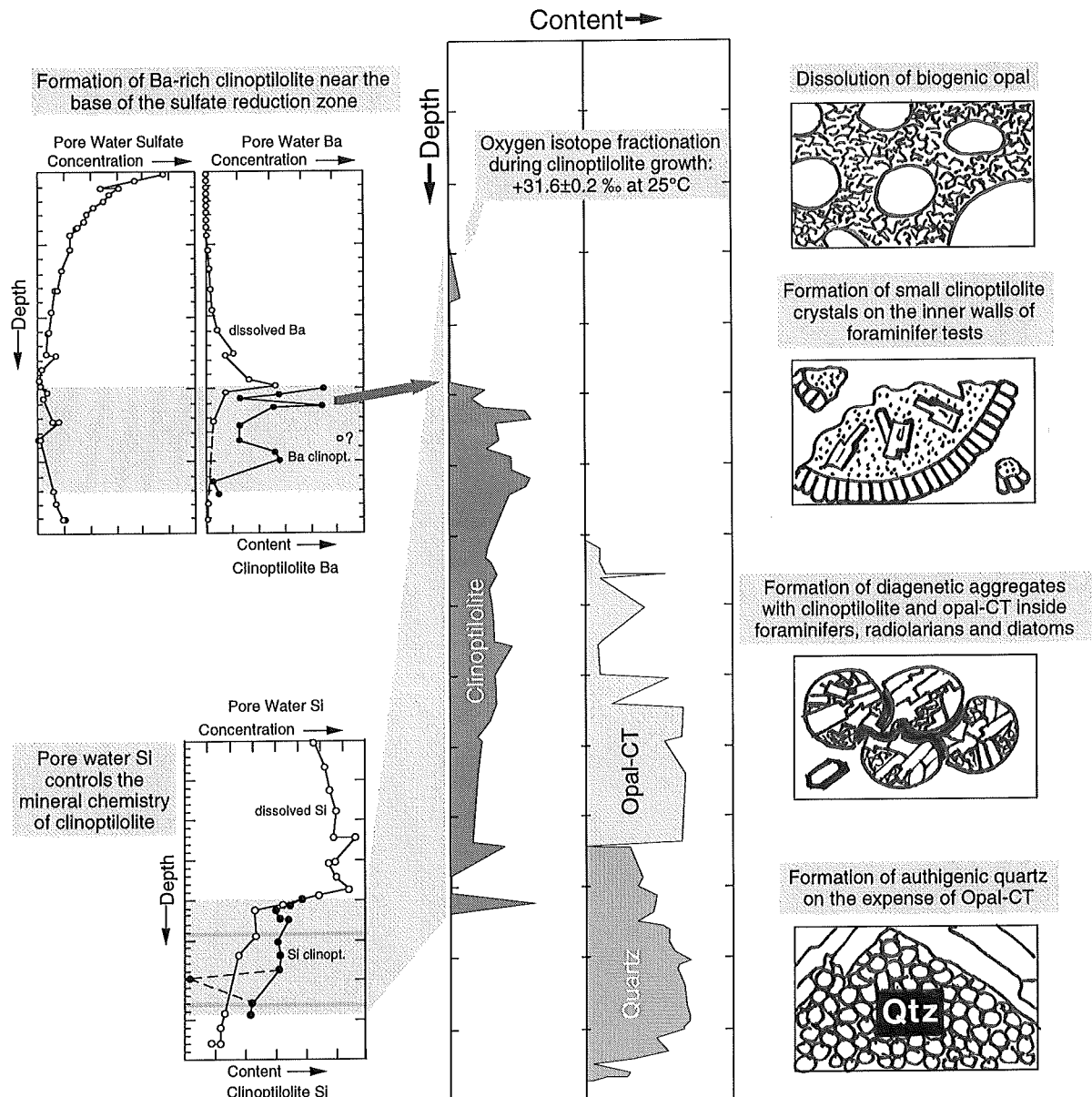


Abb. 41: Zusammenfassung der wichtigsten diagenetischen Prozesse in den untersuchten Bohrungen.

Die Mineralchemie der Zeolithe entspricht in etwa der Zusammensetzung anderer Klinoptilolithe aus marinen Sedimenten. Allerdings weisen einige Proben Ba-Gehalte von bis zu 1.83 Gew.% BaO auf, wogegen die meisten bisher untersuchten Klinoptilolithe nur Ba-Gehalte von durchschnittlich 0.1 Gew.% besitzen.

Aus dem Vergleich zwischen der Porenwasserzusammensetzung und der Mineralchemie der Zeolithe geht hervor, daß die Si-Konzentration des Porenwassers einen direkten Einfluß auf die Si-Gehalte der authigenen Klinoptilolithe hat. Dies zeigt sich nicht nur in einem gleichlaufenden generellen Trend der Si-Profile, sondern es werden auch kleinräumige Schwankungen in verschiedenen Tiefenintervallen abgebildet. Die Porenwasserkurven selbst werden jedoch vor allem durch die Lösung kieseliger Mikroorganismen und die sich anschließende Opal-CT-Bildung kontrolliert.

Die 1- und 2-wertigen Kationen der Klinoptilolith-Struktur, also Na, K, Ca, Mg und Ba zeigen ein unterschiedliches Verhalten gegenüber den Porenwasserkonzentrationen dieser Elemente. Während der Na- und Ca-Einbau in die Klinoptilolith-Struktur eine deutliche Beeinflussung durch das Porenwasser zeigt, läßt sich für K und Mg kein Zusammenhang zwischen Porenwasser- und Mineralchemie feststellen.

Der Einbau von Ba in die Klinoptilolith-Struktur führt in Site 797 zum Rückgang der Porenwasser-Ba-Konzentration. Die Kristallisation von Ba-reichen Klinoptilolithen stellt somit eine Senke für das, unterhalb der Sulfatreduktionszone durch Barytlösung freigesetzte Ba dar. Allerdings kann es, wie an Bohrung 762 demonstriert, auch in Bereichen niedriger Konzentrationen an gelöstem Ba zur Bildung Ba-reicher Zeolithe kommen. Möglicherweise ist die Selektivität von Klinoptilolith für Elemente mit höherer Ladung, wie z.B.  $Ba^{2+}$ , aus gering konzentrierten Lösungen für dieses Verhalten verantwortlich (Konzentrations-Valenz-Effekt).

Weder die chemische noch die mineralogisch/lithologische Sedimentzusammensetzung hat einen unmittelbaren Einfluß auf die Zusammensetzung der Klinoptilolithe. Lediglich die hohen Karbonatgehalte der Sedimente des Exmouth Plateaus scheinen die Klinoptilolith-Bildung allgemein zu begünstigen.

Das  $\delta^{18}O$ -Signal von authigenem Klinoptilolith aus marinen Sedimenten läßt sich mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 0.20$  ‰ bestimmen, die in erster Linie von der Probenhomogenität kontrolliert wird. Austauschprozesse zwischen dem Sauerstoff des  $SiO_2$ -Gerüsts und dem des Kristallwassers während der Dehydrierung spielen bei der  $\delta^{18}O$ -Bestimmung keine Rolle.

Die Bestimmung des Fraktionierungsfaktors Klinoptilolith - Porenwasser zwischen 25° und 50°C ermöglicht erstmals eine, wenn auch relativ grobe, Abschätzung der Bildungstemperaturen für dieses Mineral. Die in dieser Arbeit empirisch ermittelte Beziehung zwischen Fraktionierungsfaktor und Temperatur stimmt gut mit der von FENG & SAVIN (1993a) berechneten Isotopenfraktionierung für Klinoptilolith überein. Im oberen Bereich des Zeolith-führenden Intervalls entsprechen die so abgeschätzten Bildungstemperaturen in etwa den heute in dieser Tiefe herrschenden Temperaturen. Im tieferen Teil der untersuchten Bohrungen ergibt sich aus der größeren Streuung der ermittelten Fraktionierungsfaktoren, daß Klinoptilolith dort bei niedrigeren Temperaturen mit Beginn des Klinoptilolith-führenden Intervalls oder im Kontakt mit isotopisch schwererem Porenwasser gebildet wurde.

## 9. Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. Erwin Suess für die Vergabe und Betreuung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Gerhard Bohrmann und PD Dr. Reiner Botz (Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Kiel, GPI) für ihr großes Interesse und die intensive Betreuung des Projekts.

Für die Unterstützung bei der Beprobung der ODP-Kerne und die freundliche Aufnahme in den Kernlagern von College Station (GCR) und Lamont (ECR) danke ich John Miller (GCR) und Paula Weiss (ECR). Dr. David R. Janecky (Los Alamos National Laboratory, USA) danke ich für die Bereitstellung von Klinoptilolith-Probenmaterial.

Jutta Heinze unterstützte mich bei den Arbeiten am Röntgendiffraktometer und erstellte die Photos für die Bildtafeln. Die Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop wurden von Dr. Albert von Doetinchem (GEOMAR Technologie GmbH) betreut, durch den mir auch die Einweisung in dieses Gerät zuteil wurde.

Jürgen Freitag und Petra Gloer danke ich für ihre geduldige und kompetente Unterstützung bei den Arbeiten an der Elektronen-Mikrosonde und Dr. Doug Ming (Texas Tech University, USA) für wertvolle Tips zur Aufbereitung der Sedimentproben für die  $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen. Für die Arbeiten an der  $\text{ClF}_3$ -Linie möchte ich mich bei PD Dr. Reiner Botz, Dr. Mark Schmidt und Inge Dold (GPI) bedanken.

Natürlich gilt mein Dank auch meinen HiWis Enno, Denise, Lutz und Susan, die durch ihre Arbeit einen maßgeblichen Anteil an der zügigen Durchführung des Projekts hatten.

Bei Dr. Klaus Wallmann, Dr. Mark Schmidt und meinen ehemaligen und z.T. auch noch-Zimmergenossen Ingeborg Bussmann, Mattias Kreutz, Christiane Wagner, Eberhard Sauter, Thomas Papenfuß und Jens Greinert bedanke ich mich für viele Tips, Diskussionen und ihre Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich es nicht versäumen allen meinen Freunden und besonders meiner Freundin Tania zu danken, die mich in der Endphase dieser Arbeit ertrugen und angespornt haben.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprojekts "*Ocean Drilling Program*" finanziell unter dem Titel Bo1049/3 unterstützt.

## 10. Literatur

- ALIETTI, A. (1972): Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. - *American Mineralogist*, **57**, 1448-1462.
- ALIETTI, A., BRIGATTI, M.F., and POPPI, L. (1977): Natural Ca-rich clinoptilolites (heulandites of group 3): new data and review. - *N. Jahrb. Min.*, **11**, 493-501.
- AOYAGI, K. & KAZAMA, T. (1980): Transformational changes of clay minerals, zeolites and silica minerals during diagenesis. - *Sedimentology*, **27**, 179-188.
- BARTH-WIRSCHING, U. & HÖLLER, H. (1989): Experimental studies on zeolite formation conditions. - *Eur. J. Mineral.*, **1**, 489-506.
- BERGER, W.H. & VON RAD, U. (1972): Cretaceous and Cenozoic sediments from the Atlantic Ocean. - In: HAYES, D.E., PIMM, A.C. *et al.*, *Init. Repts., DSDP*, **14**: Washington (U.S. Govt. Printing Office), 787-954.
- BERNAT, M. & CHURCH, T.M. (1976): Deep-sea phillipsites: Trace geochemistry and modes of formation. - In: SAND, L.B. & MUMPTON, F.A. (eds.), *Natural zeolites: occurrence, properties, use*, (Springer), 259-267.
- BIRD, M.I., LONGSTAFFE, F.J., FYFE, W.S., TAZAKI, K., and CHIVAS, A.R. (1994): Oxygen-isotope fractionation in gibbsite: Synthesis experiments versus natural samples. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 5267-5277.
- BISH, D.L. (1984): Effects of exchangeable cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite. - *Clays and Clay Minerals*, **32**, 444-452.
- BISH, D.L. (1990): Long-term thermal stability of clinoptilolite: The development of a "B" phase. - *Eur. J. Mineral.*, **2**, 771-777.
- BISHOP, J.K.B. (1988): The barite - opal - organic carbon association in oceanic particulate matter. - *Nature*, **331**, 341-343.
- BLOME, C.D. (1992): Radiolarians from Leg 122, Exmouth and Wombat plateaus, Indian Ocean. - In: VON RAD, U., HAQ, B.U. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **122**: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 633-665.
- BÖHLKE, J.K., ALT, J.C., and MUEHLENBACHS, K. (1984): Oxygen isotope - water relations in altered deep-sea basalts: Low-temperature mineralogical controls. - *Phys. Chem. Minerals*, **21**, 67-77.
- BOHRMANN, G. (1988): Zur Sedimentationsgeschichte von biogenem Opal im nördlichen Nordatlantik und dem Europäischen Nordmeer (DSDP/ODP-Bohrungen 408, 642, 643, 644, 646 und 647). - *Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 313*, **9**, Christain-Albrechts-Universität, 157 pp.
- BOHRMANN, G., STEIN, R., and FAUGÉRES, J.-C. (1989): Authigenic zeolites and their relation to silica diagenesis in ODP Site 661 sediments (Leg 108, Eastern Equatorial Atlantic). - *Geologische Rundschau*, **78**, 779-792.
- BOHRMANN, G. & THIEDE, J. (1989): Diagenesis in Eocene claystones, ODP Site 647, Labrador Sea: Formation of complex authigenic carbonates, smectites, and apatites. - In: SRIVASTAVA, S.P., ARTHUR, M., CLEMENT, B. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **105**, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 137-154.

- BOHRMANN, G., SPIEB, V., HINZE, H., and KUHN, G. (1992): Reflector "Pc" a prominent feature in the Maud Rise sediment sequence (eastern Weddell Sea): Occurrence, regional distribution and implications to silica diagenesis. - *Marine Geology*, **106**, 69-87.
- Brumsack, H.-J., Zuleger, E., Gohn, E., Murray, R.W. (1992): Stable and radiogenic isotopes in pore waters from Leg 127, Japan Sea. - In: PISCOTTO, K.A., INGLE, J.C., Jr., VON BREYMAN, M.T., BARRON, J. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128** Pt.1, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 635-650.
- BOLES, J.R. (1972): Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites. - *American Mineralogist*, **57**, 1463-1493.
- BOLES, J.R. & WISE, W.S. (1978): Nature and origin of deep-sea clinoptilolite. - In: SAND, L.B. & MUMPTON, F.A. (eds.), *Natural zeolites: occurrence, properties, use*, (Pergamon), 235-243.
- BORTHWICK, J. & HARMON, R.S. (1982): A note regarding  $\text{ClF}_3$  as an alternative to  $\text{BrF}_5$  for oxygen isotope analysis. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1665-1668.
- BOTZ, R. & BOHRMANN, G. (1991): Low-temperature opal-CT precipitation in Antarctic deep-sea sediments: Evidence from oxygen isotopes. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **107**, 612-617.
- VON BREYMAN, M.T., BRUMSACK, H., and EMEIS, K.C. (1992): Depositional and diagenetic behavior of barium in the Japan Sea. - In: PISCOTTO, K.A., INGLE Jr., J.C., VON BREYMAN, M.T., BARRON, J. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128**, Pt. 1: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 651-665.
- BURNS, R.G. (1979): Marine minerals. - In: Ribbe, P.H. (ed.), *Reviews in mineralogy*, **6**, Mineral. Soc. America.
- CADET, J.P. & FUJIOKA, K. (1980): Neogene volcanic ashes and explosive volcanism: Japan Trench transect, Leg 57, Deep Sea Drilling Project. - In: Scientific Party, *Init. Repts., DSDP*, **56/57** (Pt. 2): Washington (U.S. Govt. Printing Office), 1027-1041.
- CAPET, X., CHAMLEY, H., BECK, C., and HOLTZAPFFEL, T. (1990): Clay Mineralogy of ODP Sites 671 and 672, Barbados Ridge Accretionary Complex and Atlantic Abyssal Plain: paleoenvironmental and diagenetic implications. - In: MOORE, J.C., MASCLE, A. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **110**: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 85-96.
- CASTAING, R. (1951): - Ph.D. Thesis, University of Paris.
- CLARK, M.W. (1990): Cenozoic calcareous nannofossils from the Lesser Antilles forearc region and biostratigraphic summary of Leg 110. - In: MOORE, J.C., MASCLE, A. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **110**: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 129-140.
- CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. (1963): The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analyses. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 43-52.
- CLAYTON, R.N., GOLDSMITH, J.R., KAREL, K., MAYEDA, T.K., and NEWTON, R.C. (1975): Limits on the effect of pressure on isotopic fractionation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1197-1201.
- CLAYTON, R.N. (1981): Isotopic thermometry. - In: NEWTON, R.C., NAVROTZKY, A., and WOOD, B.J. (eds.), *Thermodynamics of minerals and melts*, **Vol. 6**, Chap. 5, (Springer), 85-109.

- CLAYTON, R.N. (1991): Oxygen isotopic thermometer calibrations. - In: TAYLOR, H.P., O'NEIL, J.R., and KAPLAN, I.R. (eds.), *Stable isotope geochemistry: A tribute to Samuel Epstein*, The Geochemical Society, Special Publication, **3**, 3-10.
- COOMBS, D.S. (1954): The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand. - *Roy. Soc. New Zealand Trans.*, **82**, 65-109.
- CORBIN, D.R., BURMON F. BURGESS, J., VEGA, A.J., and FARLEE, R.D. (1987): Comparison of analytical techniques for the determination of silicon and aluminum content in zeolites. - *Anal. Chem.*, **59**, 2722-2728.
- CRISS, R.E. (1991): Temperature dependence of isotopic fractionation factors. - In: TAYLOR, H.P., O'NEIL, J.R., and KAPLAN, I.R. (eds.), *Stable isotope geochemistry: A tribute to Samuel Epstein*, The Geochemical Society, Special Publication, **3**, 11-16.
- CRONAN, D.S. (1974): Authigenic minerals in deep sea sediments. - In: GOLDBERG, E.D. (ed.), *The sea*, Vol. **5**, (Wiley), 491-498.
- DE CARLO, E.H. (1992): Geochemistry of pore water and sediments recovered from the Exmouth Plateau. - In: VON RAD, U., HAQ, B.U. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **122**: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 295-308.
- DEFFEYES, K.S. (1959): Erionite from Cenozoic tuffaceous sediments, Central Nevada. - *American Mineralogist*, **44**, 501-509.
- DEVINE, J.D., GARDNER, J.E., BRACK, H.P., LAYNE, G.D., and RUTHERFORD, M.J. (1995): Comparison of microanalytical methods for estimating H<sub>2</sub>O contents of silicic volcanic glasses. - *American Mineralogist*, **80**, 319-328.
- Doerffel, K. (1987): *Statistik in der analytischen Chemie*. - Dt. Verl. für Grundstoffind., 192 S.
- ESLINGER, E.V. & SAVIN, S.M. (1973.): Mineralogy and oxygen isotope geochemistry of the hydrothermally altered rocks of the Ohaki-Broadlands, New Zealand geothermal area. - *Amer. J. Sci.*, **273**, 240-267.
- EXON, N.F., HAQ, B.U., and VON RAD, U. (1992): Exmouth Plateau revisited: scientific drilling and geological framework. - In: VON RAD, U., HAQ, B.U. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **122**: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 3-20.
- FAURE, G. (1986): *Principles of isotope geology*. - (Wiley).
- FENG, X. & SAVIN, S.M. (1989): Oxygen isotope studies of stilbite: Kinetics of exchange and suitability for isotopic thermometry (abstr.). - *Geological Society of America*, **21**, A12.
- FENG, X. & SAVIN, S.M. (1991): Oxygen isotope studies of zeolites: Stilbite, analcime, heulandite, and clinoptilolite - I. Analytical technique. - In: TAYLOR, H.P., O'NEIL, J.R., and KAPLAN, I.R. (eds.), *Stable isotope geochemistry: A tribute to Samuel Epstein*, The Geochemical Society, Special Publication, **3**, 271-283.
- FENG, X. & SAVIN, S.M. (1993a): Oxygen isotope studies of zeolites-stilbite, analcime, heulandite, and clinoptilolite: II. Kinetics and mechanisms of isotope exchange between zeolites and water vapor. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 4219-4238.
- FENG, X. & SAVIN, S.M. (1993b): Oxygen isotope studies of zeolites-Stilbite, analcime, heulandite, and clinoptilolite: III. Oxygen isotope fractionation between stilbite and water or water vapor. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 4219-4238.

- FENNER, J. (1981): Diatoms in the Eocene and Oligocene Sediments off NW-Africa, their stratigraphic and paleogeographic occurrences. - Ph.D. Thesis, University of Kiel.
- FLÖRKE, O.W., HOLLMANN, R., VON RAD, U., and RÖSCH, H. (1976): Intergrowth and twinning in Opal-CT lepispheres. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **58**, 235-242.
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J.R. (1976): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. - In: FLEISCHER, M. (ed.), *Data of geochemistry*, 6th ed., U.S. Geological Survey Professional Paper, 440-KK.
- GIESKES, J.M., JOHNSTON, K., and BOEHM, M. (1985): Appendix. Interstitial water studies, Leg 66. - In: VON HUENE, R., AUBOUIN, J. *et al.*, *Init. Repts., DSDP*, **84**: Washington (U.S. Govt. Printing Office), 961-967.
- GIESKES, J.M., BLANK, G., VROLIJK, P., ELDERFIELD, H., and BARNES, R. (1990): Interstitial water chemistry - major constituents. - In: MOORE, J.C., MASCLE, A. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **110**: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 155-178.
- GINGELE, F.X. & SCHULZ, H.D. (1993): Authigenic zeolites in Late Pleistocene sediments of the South Atlantic (Angola Basin). - *Marine Geology*, **111**, 121-131.
- GOLDBERG, E.D. & ARRHENIUS, G. (1958): Chemistry of Pacific pelagic sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 153-212.
- GOODAY, A.J. & NOTT, J.A. (1982): Intracellular barite crystals in two xenophyophores, *Aschemonella ramuliformis* and *Galatheammima* sp. (protozoa: rhizopoda) with comments on the taxonomy of *A. Ramuliformis*. - *J. Mar. Biol. Ass.*, **62**, 595-605.
- GOTTARDI, G. & GALLI, E. (1985): Natural zeolites, (Springer), 256-284.
- GOTTARDI, G. (1989): The genesis of zeolites. - *Eur. J. Mineral.*, **1**, 479-487.
- HAIMSON, M. & KNAUTH, L.P. (1983): Stepwise fluorination - a useful approach for the isotopic analysis of hydrous minerals. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1589-1595.
- HAQ, B.U., VON RAD, U., O'CONNELL, S. *et al.* (1990): - *Proc. ODP, Init. Repts.*, **122**: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- HEIN, J.R., YEH, H.-W., and ALEXANDER, E. (1979): Origin of iron-rich montmorillonite from the manganese nodule belt of the North Equatorial Pacific. - *Clays and Clay Minerals*, **27**, 185-194.
- HEMPEL, P. & BOHRMANN, G. (1990): Carbonate-free sediment components and aspects of silica diagenesis at Sites 707, 709, and 711 (LEG 115, Western Indian Ocean). - In: DUNCAN, R.A., BACKMAN, J., PETERSON, L.C. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **115**: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 677-698.
- HEY, M.H. & BANNISTER, F.A. (1934): Studies on the zeolites. Part VII. "Clinoptilolite", a silica-rich variety of heulandite. - *Miner. Mag.*, **23**, 556-559.
- HOLLER, P.R. & SUYEHIRO, K. (1992): Seismic stratigraphy of the Kita-Yamato Trough. - In: TAMAKI, K., SUYEHIRO, K., ALLAN, J., MCWILLIAMS, M. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128**, Pt. 2: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1135-1144.
- HONNOREZ, J., LAVERNE, C., HUBBERTEN, H.-W., EMMERMANN, R., and MUEHLENBACHS, K. (1983): Alteration processes in layer 2 basalts from Deep Sea Drilling Project Hole 504B, Costa Rica Rift. - In: CANN, J.R., LANGSETH, M.G., HONNOREZ, J., VON HERZEN, R.P., WHITE, S.M. *et al.*, *Init. Repts., DSDP*, **69**: Washington (U.S. Govt. Printing Office), 509-546.



- HUNT, J.B. & HILL, P.G. (1993): Tephra geochemistry: a discussion of some persistent analytical problems. - *The Holocene*, **3**, 271-278.
- HURD, D.C. (1973): Interactions of biogenic opal, sediment and seawater in the Central Equatorial Pacific. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2257-2282.
- IJIMA, A. & UTADA, M. (1971): Present-day zeolitic diagenesis of the Neogene geosynclinal deposits in the Niigata oil field, Japan. - In: GOULD, R.F. (ed.), *Molecular Sieve zeolites. I*, Adv. in Chem. Series, **101**, Washington, D.C., 342-349.
- IJIMA, A. (1978): Geological occurrences of zeolite in marine environments. - In: SAND, L.B. & MUMPTON, F.A. (eds.), *Natural zeolites: occurrence, properties, use*, (Pergamon), 175-198.
- IJIMA, A. (1988): Diagenetic transformation of minerals as exemplified by zeolites and silica minerals - a Japanese view. - In: CHILINGARIAN, G.V. & WOLF, K.H. (eds.), *Diagenesis II*, (Elsevier), 147-211.
- IJIMA, A., TADA, R., and WATANABE, Y. (1988): Development of Neogene sedimentary basins in the northeastern Honshu arc with emphasis on Miocene siliceous deposits. - *J. Fac. Sci., Univ. Tokyo*, **21**, 417-466.
- JOLIVET, L., HUCHON, P., and RANGIN, C. (1989): Tectonic setting of Western Pacific marginal basins. - *Tectonophysics*, **160**, 23-47.
- KARLSSON, H.R., CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K. (1985): Analcime: A potential geothermometer (abstr.). - *Geological Society of America*, **17**, 622-623.
- KARLSSON, H.R., CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K. (1988): Fractionation and kinetics of oxygen isotope exchange between analcime and water (abstr.). - *Eos*, **69**, 527.
- KARLSSON, H.R. (1988): Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of zeolites. - Ph.D. Thesis, University of Chicago.
- KARLSSON, H.R., CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K. (1989): Water in zeolites: Fractionation of oxygen and hydrogen isotopes during exchange and dehydration (abstr.). - *Geological Society of America*, **21**, A12.
- KARLSSON, H.R. & CLAYTON, R.N. (1990a): Oxygen isotope fractionation between analcime and water: An experimental study. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1359-1368.
- KARLSSON, H.R. & CLAYTON, R.N. (1990b): Oxygen and hydrogen geochemistry of zeolites. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1369-1386.
- KASTNER, M., KEENE, J.B., and GIESKES, J.M. (1977): Diagenesis of siliceous oozes. I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation - an experimental study. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1041-1059.
- KASTNER, M. & STONECIPHER, S.A. (1978): Zeolites in pelagic sediments of the Atlantic, Pacific, and Indian Oceans. - In: SAND, L.B. & Mumpton, F.A. (eds.), *Natural zeolites: occurrence, properties, use*, (Pergamon), 199-220.
- KASTNER, M. (1979): Zeolites. - *Mineralogical Society of America Short Course Notes*, **6**, 111-122.
- KASTNER, M. (1981): Authigenic silicates in deep-sea sediments; formation and diagenesis. - In: EMILIANI, C. (ed.), *The oceanic lithosphere*, (Wiley), 915-980.

- KITA, I., TAGUCHI, S., MATSUBAYA, O. (1985): Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34-93°C. - *Nature*, **314**, 83-84.
- KOEPKE, J. (1992): Die Probe - Präparation, Bedampfung, Strahlenschäden. - In: ACKERMAND, D. & MADER, B. (eds.), *Elektronenstrahl-Röntgenanalyse (ERMA) zur Qualitätssicherung fester Stoffe in der Medizintechnik*, (Mineralogisches Institut, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel), Kiel, 49-57.
- KOPSEN, E., MCGANN, G. (1985): A review of the hydrocarbon habitat of the eastern and central Barrow-Dampier Sub-Basin, Western Australia. - *APEA J.*, **25**, 154-175.
- LANDER, R.H. & HAY, R.L. (1993): Hydrogeologic control on zeolitic diagenesis of the White River sequence. - *Geol. Soc. Am. Bull.*, **105**, 361-376.
- LAWRENCE, J.R. & GIESKES, J.M. (1981): Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from the isotopic composition of pore water. - *Journal of Geophysical Research*, **86**, 7924-7934.
- LAWRENCE, J.R. (1989): The stable isotope geochemistry of deep-sea pore water. - In: Fritz, P. & Fontes, J.C. (eds.), *Handbook of environmental isotope geochemistry*, **3**, (Elsevier), 317-356.
- LEE, Y.I. (1987): Isotopic aspects of thermal and burial diagenesis of sandstones at DSDP Site 445, Daito Ridge, northwest Pacific Ocean. - *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, **65**, 95-102.
- LINEWEAVER, J.L. (1962): Oxygen outgassing caused by electron bombardment of glass. - *Journal of Applied Physics*, **34**, 1786-1791.
- MANN, U. & MÜLLER, G. (1985): Early diagenesis of biogenic siliceous constituents in silty clays and claystones, Japan Trench. - *Neues Jahrbuch der Mineralogie, Abhandlungen*, **153**, 33-57.
- MANNHEIM, F.T., HATHAWAY, J.C., FLANAGAN, F.J., and FLETCHER, J.D. (1976): Marine mud, MAG-1, from the Gulf of Maine. - *U.S.G.S. Professional Paper* 840, 25-28.
- MASCLE, A., MOORE, J.C. *et al.* (1988): - *Proc. ODP, Init. Repts.*, **110** (Pt. A): College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- MASON, B. & SAND, L.B. (1960): Clinoptilolite from Patagonia: The relationship between clinoptilolite and heulandite. - *American Mineralogist*, **45**, 341-350.
- MATSUMOTO, R. (1992): Causes of the oxygen isotopic depletion of interstitial waters from Sites 798 and 799, Japan Sea, Leg 128. - In: TAMAKI, K., SUYEHIO, K., ALLAN, J., McWILLIAMS, M. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128** Pt. 1, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 697-704.
- MATTHEWS, A. (1980): Influences of kinetics and mechanism in metamorphism: A study of albite crystallization. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 387-402.
- MCDUFF, R.E. & GIESKES, J.M. (1976): Calcium and magnesium profiles in DSDP interstitial waters: diffusion or reaction? - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **33**, 1-10.
- MING, D.W. & DIXON, J.B. (1987a): Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation exchange capacity method. - *Clays and Clay Minerals*, **35**, 463-468.
- MING, D.W. & DIXON, J.B. (1987b): Technique for the separation of clinoptilolite from soils. - *Clays and Clay Minerals*, **35**, 469-472.

- MUMPTON, F.A. (1960): Clinoptilolite redefined. - *American Mineralogist*, **45**, 351-369.
- MUMPTON, F.A. & ORMSBY, W.C. (1976): Morphology of zeolites in the sedimentary rocks by scanning electron microscopy. - *Clays and Clay Minerals*, **24**, 1-23.
- MURATA, K.J. & NAGATA, J.K. (1974): Cristobalitic stage in the diagenesis of diatomaceous shale. - *Science*, **184**, 567-568.
- MURATA, K.J. & RANDALL, R.G. (1975): Silica mineralogy and structure of the Monterey shale, Temblor Range, California. - *U.S.G.S. J. Res.*, **3**, 567-572.
- MURRAY, J. & RENARD, A.F. (1891): Report on deep-sea deposits: *Report on the Scientific Results of the Voyage of "H.M.S. Challenger" during the years 1873-1876*. - 520 pp., (Neill).
- MURRAY, R.W., BRUMSACK, H.J., VON BREYMAN, M.T., STURZ, A.A., DUNBAR, R.B., and GIESKES, J.M. (1992): Diagenetic reactions in deeply buried sediments of the Japan Sea: a synthesis of interstitial-water chemistry results from Legs 127 and 128. - In: TAMAKI, K., SUYEHIO, K., ALLAN, J., MCWILLIAMS, M. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128** Pt. 2, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1261-1274.
- MURRAY, R.W., BUCHHOLTZ TEN BRINK, M.R., BRUMSACK, H.J., GERLACH, D.C., and RUSS III, G.P. (1992): Rare earth, major, and trace element composition of Leg 127 sediments. - In: PISCOTTO, K.A., INGLE Jr., J.C., VON BREYMAN, M.T., BARRON, J. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128**, Pt. 1: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 677-695.
- NASH, W.P. (1992): Analysis of oxygen with the electron microprobe: Applications to hydrated glass and minerals. - *American Mineralogist*, **77**, 453-457.
- NATHAN, Y. & FLEXER, A. (1977): Clinoptilolite, paragenesis and stratigraphy. - *Sedimentology*, **24**, 845-855.
- NIELSEN, C.H. & SIGURDSSON, H. (1981): Quantitative method for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. - *American Mineralogist*, **66**, 547-552.
- NOBES, D.C., LANGSETH, M.G., KURAMOTO, S., HOLLER, P., and HIRATA, N. (1992): Comparison and correlation of physical-property results from Japan Sea basin and rise Sites, Legs 127 and 128. - In: TAMAKI, K., SUYEHIO, K., ALLAN, J., MCWILLIAMS, M. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128**, Pt. 2: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1275-1296.
- NOBES, D.C., MURRAY, R.W., KURAMOTO, S., PISCOTTO, K.A., and HOLLER, P. (1992): Impact of silica diagenesis on physical property variations. - In: PISCOTTO, K.A., INGLE Jr., J.C., VON BREYMAN, M.T., BARRON, J. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128**, Pt. 1: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 3-31.
- NÜRNBERG, C.C. (1995): Bariumfluß und Sedimentation im südlichen Südatlantik - Hinweise auf Produktivitätsänderungen im Quartär. - *GEOMAR Report*, **38**, 105 pp.
- OGIHARA, S. (1989): Clinoptilolite to heulandite transformation in burial diagenesis. - Ph. D. Thesis, Geological Institute, University of Tokio.
- OGIHARA, S. & IJIMA, A. (1989): Clinoptilolite to heulandite transformation in burial diagenesis. - In: JACOBS, P.A. & VON SANTEN, R.A. (eds.), *Zeolites, Facts, Figures, Future*, (Elsevier), 491-500.

- OGIHARA, S. & IJIMA, A. (1990): Exceptionally K-rich clinoptilolite-heulandite group zeolites from three offshore boreholes off northern Japan. - *Eur. J. Mineral.*, **2**, 819-826.
- OGIHARA, S. (1994): Ba-bearing clinoptilolite from ODP Leg 127, Site 795, Japan Sea. - *Clays and Clay Minerals*, **42**, 482-484.
- O'NEIL, J.R. & CLAYTON, R.N. (1964): Oxygen isotope geothermometry. - In: CRAIG, H., MILLER, S., and WASSERBURG, G. (eds.), *Isotopic and Cosmic Chemistry*, (North-Holland), 157-168.
- O'NEIL, J.R. (1977): Stable isotopes in mineralogy. - *Phys. Chem. Mineral.*, **2**, 105-123.
- PABALAN, R.T. (1994): Thermodynamics of ion exchange between clinoptilolite and aqueous solution of  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ . - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4573-4590.
- PETER, J.M. & SCOTT, S.D. (1988): Mineralogy, composition and fluid inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the Southern trough of Guyamas basin, Gulf of California. - *Can. Mineral.*, **26**, 567-587.
- PISCIOOTTO, K.A. (1981): Distribution, thermal histories, isotopic composition, and reflection characteristics of siliceous rocks recovered by the Deep Sea Drilling Project. - In: WARME, J.E., DOUGLAS, R.G., and WINTERER, E.L. (eds.), *The Deep Sea Drilling Project: A Decade of Progress*, SEPM Special Publication, **32**, Tulsa, 129-147.
- PISCIOOTTO, K.A., MURRAY, R.W., and BRUMSACK, H.J. (1992): Thermal history of Japan Sea sediments from isotopic studies of diagenetic silica and associated pore waters. - In: PISCIOOTTO, K.A., INGLE Jr., J.C., VON BREYMAN, M.T., BARRON, J. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128** Pt. 1, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 49-56.
- VON RAD, U. (1979):  $\text{SiO}_2$ -Diagenese in Tiefseesedimenten. - *Geologische Rundschau*, **68**, 1025-1036.
- RIECH, V. & VON RAD, U. (1979): Silica diagenesis in the Atlantic Ocean: Diagenetic potential and transformations. - In: TALWANI, M., HAY, W., and RYAN, W.B.S. (eds.), *Deep drilling results in the Atlantic Ocean: Continental margins and paleoenvironments*, M. Ewing Ser., **3**, 315-340.
- SAVIN, S.M. (1967): Oxygen and hydrogen isotope ratios in sedimentary rocks and minerals. - Ph.D. Thesis, University of Calif. Inst. Technology.
- SAVIN, S.M. (1970): Oxygen isotope studies of minerals in ocean sediments (abstr.). - *Abstr. Int. Symp. Hydrogeochem. Biogeochem.*, Tokyo, Japan.
- SAVIN, S.M. (1980): Oxygen and hydrogen isotope effects in low temperature mineral-water interactions. - In: FRITZ, P. & FONTES, J.C. (eds.), *Handbook of environmental isotope geochemistry*, (Elsevier), 283-327.
- SAVIN, S.M. & EPSTEIN, S. (1970a): The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 25-42.
- SAVIN, S.M. & EPSTEIN, S. (1970b): The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 43-63.
- SAVIN, S.M. & LEE, M.C. (1988): Isotopic studies of phyllosilicates. - In: BAILEY, S.W. (ed.), *Hydrous phyllosilicates*, *Rev. Mineral.*, **19**, 189-223.

- SAXENA, S.C., TAYLOR, T.I. (1963): Isotope exchange in the oxygen atoms in molecular sieve adsorbents with water and carbon dioxide. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 261-270.
- SCHALLER, W.T. (1932): The mordenite-ptilolite group; clinoptilolite a new species. - *American Mineralogist*, **17**, 128-134.
- SCHMIDT, M., BOTZ, R., STOFFERS, P., ANDERS, T., and BOHRMANN, G. (in press): Oxygen isotopes in marine diatoms: a comparative study of analytical techniques and new results on the isotope fractionation during phytoplankton growth. - *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- SHEPPARD, R.A. (1971): Zeolites in sedimentary deposits of the United States - a review. - In: GOULD, R.F. (ed.), *Molecular sieve zeolites. I, Adv. in Chem. Series*, **101**, Washington, D.C., 279-310.
- SHIPLEY, T.H., OGAWA, Y., BLUM, P. *et al.* (1995): *Proc. ODP, Init. Repts.*, **156**: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- STALLARD, M. & BOLES, J.R. (1989): Oxygen isotope measurements of albite-quartz-zeolite mineral assemblages, Hokonui Hills, Southland, New Zealand. - *Clays and Clay Minerals*, **37**, 409-418.
- STAUDIGEL, H., MUEHLENBACHS, K., RICHARDSON, S.H., and HART, S.R. (1981): Agents of low temperature ocean crust alteration. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **77**, 150-157.
- STONECIPHER, S.A. (1978): Geochemistry of deep-sea phillipsite, clinoptilolite, and host sediments. - In: SAND, L.B. & MUMPTON, F.A. (eds.), *Natural zeolites: occurrence, properties, use*, 221-234.
- STURZ, A.A., HANAN, B.B., and EMANUELE, G. (1992): Geochemistry of sediments and interstitial waters from Oki Ridge and Kita-Yamato Trough, Japan Sea. - In: PISCIOOTTO, K.A., INGLE Jr., J.C., VON BREYMAN, M.T., BARRON, J. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128**, Pt. 1: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 605-622.
- TADA, R. & IJIMA, A. (1983): Petrology and diagenetic changes of Neogene siliceous rocks in northern Japan. - *J. Sediment. Petrol.*, **61**, 1123-1145.
- TADA, R. & IJIMA, A. (1992): Lithostratigraphy and compositional variation of Neogene hemipelagic sediments in the Japan Sea. - In: Tamaki, K., Suyehiro, K., Allan, J., McWilliams, M. *et al.*, *Proc. ODP, Sci. Results*, **127/128**, Pt. 2: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1229-1260.
- TAMAKI, K., PISCIOOTTO, K., ALLAN, J. *et al.* (1990): *Proc. ODP, Init. Repts.*, **127**: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- THEIN, J. & VON RAD, U. (1987): Silica diagenesis in continental rise and slope sediments off Eastern North America (Sites 603 and 605, Leg 93; Sites 612 and 613, Leg 95). - In: POAG, C.W., WATTS, A.B. *et al.*, *Init. Repts., DSDP*, **95**: Washington (U.S. Govt. Printing Office), 501-525.
- THORLEIFSON, J.T. (1984): A modified stepwise fluorination procedure for the oxygen isotopic analysis of hydrous silica. - M.S. Thesis, University of Arizona.
- TORRES, M.E., BRUMSACK, H.J., BOHRMANN, G., and EMEIS, K.C. (1996): Barite fronts in continental margin sediments: A new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. - *Chem. Geol.*, **127**, 125-139.

- TRIBBLE, J.S. (1990): Clay diagenesis in the Barbados Accretionary Complex: Potential impact on hydrology and subduction dynamics. - *In: MOORE, J.C., MASCLE, A. et al., Proc. ODP, Sci. Results, 110*: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 97-110.
- UREY, H.C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. - *J. Chem. Soc.*, 562-581.
- UTADA, M., MINATO, H., ISIKAWA, T., and YOSHIZAKI, Y. (1974): The alteration zone surrounding Kuroko-type deposits in the Nishi-Aizu District, Fukushima Prefecture, especially the analcime zone as an indicator of exploration of the ore deposits. - *Mining Geology, Spec. Issue, 6*, 291-301.
- VANNUCCI, S., PANCANI, M.G., VASELLI, O., and CORADOSSI, N. (1992): Presence of clinoptilolite in the Maastrichtian pelagic sediments of the Barranco del Gredero section (Caravaca, S-E Spain). - *Chem. Erde, 52*, 165-177.
- VELDE, B., IJIMA, A. (1988): Comparison of clay and zeolite mineral occurrences in Neogene age sediments from several deep wells. - *Clays and Clay Minerals, 36*, 337-342.
- VENKATARATHNAM, K. & BISCAYE, P. (1973): Deep-sea zeolites: variations in space and time in the sediments of the Indian Ocean. - *Marine Geology, 15*, M11-M17.
- VITALI, F., BLANC, G., AND LARQUÉ, P. (1995): Zeolite distribution in volcanoclastic deep-sea sediments from the Tonga Trench margin (SW Pacific). - *Clays and Clay Minerals, 43*, 92-104.
- VROLIJK, P., Chambers, S.R., Gieskes, J.M., O'Neil, J.R. (1990): Stable isotope ratios of interstitial fluids from the Northern Barbados accretionary prism. - *In: MOORE, J.C., MASCLE, A. et al., Proc. ODP, Sci. Results, 110*: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 155-178.
- WANG, Y.-C., GIESKES, J.M., and MUSOKE, L. (1990): Bulk chemical analysis of sediments - Hole 671B. - *In: MOORE, J.C., MASCLE, A. et al., Proc. ODP, Sci. Results, 110*: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 179-188.
- WILKENS, R.H., DE CARLO, E.H., and TRIBBLE, J.S. (1992): *Data Report: X-ray bulk mineralogy of Exmouth and Wombat plateau sediments, northwest Australian margin.* - *In: VON RAD, U., HAQ, B.U. et al., Proc. ODP, Sci. Results, 122*: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 887-896.
- WILLIAMS, L.A., PARKS, G.A., and Crerar, D.A. (1985): Silica diagenesis, I. Solubility controls. - *J. Sediment. Petrol., 55*, 301-311.
- WILLIAMS, L.A. & CRERAR, D.A. (1985): Silica diagenesis, II. General mechanisms. - *J. Sediment. Petrol., 55*, 312-321.
- YAPP, C.J. (1987): Oxygen and hydrogen isotope variations among goethites ( $\alpha$ -FeOOH) and the determination of paleotemperatures. - *Geochim. Cosmochim. Acta, 51*, 355-364.



---

# Anhang

**Tab. A 1: Röntgendiffraktometrie-Daten**

**Tab. A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew. %**

**Tab. A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe  
bez. auf 72 O-Atome**



# Anhang A 1: Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten

Hole	Core	Sec	Interval	Depth (mbsf)	Quarz (%)	Clinoptilolite Intens.	(020) Å	Opal-CT (101) Intens.	Å	Plagioclase (002) Intens.
672A	13H	1	65-67	108.45	9.18	-	-	-	-	243
672A	13H	4	125-127	113.55	9.40	-	-	-	-	228
672A	14H	3	83-85	120.82	9.66	-	-	-	-	178
672A	15X	2	120-122	126.00	7.70	-	-	-	-	243
672A	15X	3	130-132	127.60	6.97	-	-	-	-	170
672A	17X	5	85-87	149.15	5.54	-	-	-	-	262
672A	18X	2	110-112	154.40	6.71	-	-	-	-	-
672A	18X	3	130-132	156.10	6.13	-	-	-	-	161
672A	18X	4	66-68	156.96	7.32	-	-	-	-	358
672A	19X	5	45-47	167.75	5.77	-	-	-	-	147
672A	20X	2	95-97	173.25	4.46	-	-	-	-	-
672A	21X	2	130-132	183.10	5.53	-	-	-	-	228
672A	21X	3	40-42	183.70	6.32	-	-	-	-	182
672A	21X	3	135-137	184.65	4.88	-	-	-	-	297
672A	22X	5	100-102	196.80	5.67	-	-	-	-	-
672A	23X	4	50-52	204.30	7.77	-	-	-	-	-
672A	24X	2	90-92	211.20	7.54	-	-	-	-	-
672A	24X	5	110-112	215.90	10.45	-	-	-	-	-
672A	24X	6	115-117	217.45	8.50	-	-	-	-	-
672A	25X	1	100-102	219.30	9.08	-	-	-	-	-
672A	25X	3	79-81	222.09	9.99	-	-	-	-	-
672A	25X	4	60-62	223.40	9.66	-	-	-	-	131
672A	26X	1	15-17	227.95	10.13	-	-	-	-	-
672A	26X	2	80-82	230.10	17.13	-	-	-	-	-
672A	26X	4	50-52	232.80	9.27	-	-	-	-	-
672A	27X	1	25-27	237.55	5.50	-	-	-	-	-
672A	27X	3	35-37	240.65	18.94	-	-	-	-	-
672A	27X	4	100-102	242.80	8.82	-	-	-	-	66
672A	27X	5	130-132	244.60	16.76	-	-	-	-	-
672A	27X	6	85-87	245.65	6.58	-	-	-	-	-
672A	28X	1	85-87	247.65	9.48	-	-	-	-	78
672A	28X	3	30-32	250.10	6.10	-	-	-	-	-
672A	28X	4	60-62	251.90	7.25	-	-	-	-	96
672A	28X	5	105-107	253.85	10.05	-	-	-	-	120
672A	29X	1	1-3	256.40	6.72	-	-	-	-	-
672A	29X	1	70-72	257.00	5.16	-	-	-	-	-
672A	29X	2	40-42	258.20	11.26	-	-	-	-	-
672A	29X	2	100-102	258.80	5.58	-	-	-	-	-
672A	29X	3	105-107	260.35	6.43	-	-	-	-	80
672A	29X	4	40-42	261.20	16.83	-	-	-	-	-
672A	30X	1	15-17	265.95	7.81	-	-	-	-	-
672A	30X	2	65-67	267.95	15.43	-	-	-	-	-
672A	30X	4	30-32	270.60	5.23	-	-	-	-	-
672A	30X	5	32792	271.90	12.15	-	-	-	-	-
672A	30X	5	130-132	273.10	9.63	-	-	-	-	-
672A	30X	6	120-122	274.50	13.96	-	-	-	-	-
672A	31X	1	55-57	275.85	9.23	-	-	-	-	-
672A	31X	1	82-84	276.12	9.62	-	-	-	-	-
672A	31X	3	35-37	278.65	4.10	-	-	-	-	-
672A	31X	3	95-97	279.25	14.34	-	-	-	-	-
672A	32X	2	16-18	286.46	4.57	-	-	-	-	-
672A	32X	3	60-62	288.40	6.77	-	-	-	-	-
672A	32X	3	85-87	288.65	18.00	-	-	-	-	-
672A	32X	4	134-136	290.64	9.06	-	-	-	-	-
672A	32X	5	56-58	291.36	4.02	-	-	-	-	-
672A	32X	5	100-102	291.80	12.76	-	-	-	-	-
672A	33X	1	61-63	294.91	13.18	-	-	-	-	-

# Anhang A 1: Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten

Hole	Core	Sec	Interval	Depth (mbsf)	Quarz (%)	Clinoptilolite Intens.	(020) Å	Opal-CT Intens.	(101) Å	Plagioclase Intens.	(002)
672A	33X	2	104-106	296.84	6.64	-	-	-	-	-	-
672A	33X	4	95-97	299.75	12.18	-	-	-	-	-	-
672A	33X	5	25-27	300.55	13.94	-	-	-	-	-	-
672A	33X	6	42-44	302.22	4.76	-	-	-	-	-	-
672A	34X	1	75-77	304.55	8.68	-	-	-	-	-	-
672A	34X	2	21-23	305.51	4.81	-	-	-	-	-	-
672A	34X	4	90-92	309.20	9.21	-	-	-	-	-	-
672A	34X	4	131-133	309.61	4.33	-	-	-	-	-	-
672A	34X	5	40-42	310.20	10.56	-	-	-	-	103	-
672A	34X	5	54-56	310.34	10.00	-	-	-	-	-	-
672A	34X	5	62-64	310.42	11.76	-	-	-	-	-	-
672A	34X	6	32792	311.40	10.04	-	-	-	-	-	-
672A	35X	1	100-102	314.30	14.90	-	-	-	-	145	-
672A	35X	3	95-97	317.25	9.38	-	-	-	-	-	-
672A	35X	5	15-17	319.45	21.67	-	-	-	-	-	-
672A	35X	6	105-107	321.85	10.87	-	-	-	-	-	-
672A	36X	1	70-72	323.50	6.67	-	-	-	-	-	-
672A	36X	3	95-97	326.75	12.22	-	-	-	-	-	-
672A	36X	4	130-132	328.60	4.43	-	-	-	-	-	-
672A	36X	5	90-92	329.70	11.48	-	-	-	-	64	-
672A	36X	6	125-127	331.55	13.27	-	-	-	-	96	-
672A	37X	1	30-32	332.60	9.52	-	-	-	-	59	-
672A	37X	1	77-79	333.07	7.36	-	-	-	-	97	-
672A	37X	3	80-82	336.10	10.46	-	-	-	-	112	-
672A	37X	5	40-42	338.70	8.08	-	-	-	-	102	-
672A	38X	1	40-42	342.20	7.87	-	-	-	-	99	-
672A	38X	1	143-145	343.23	49.51	33	8.934	-	-	216	-
672A	38X	3	110-112	345.90	11.94	-	-	-	-	105	-
672A	38X	5	138-140	349.18	8.21	-	-	-	-	108	-
672A	38X	6	35-37	349.65	55.39	-	-	-	-	-	-
672A	39X	1	75-77	352.05	7.37	-	-	-	-	90	-
672A	39X	2	32542	352.82	79.34	889	8.925	-	-	196	-
672A	39X	2	135-137	354.15	8.81	-	-	-	-	-	-
672A	39X	3	130-132	355.60	6.71	-	-	-	-	98	-
672A	39X	CC	32792	356.26	12.81	-	-	-	-	94	-
672A	40X	1	70-72	361.50	6.12	84	8.943	-	-	-	-
672A	40X	3	45-47	364.25	7.84	78	8.925	-	-	75	-
672A	40X	4	35-37	365.65	52.53	64	8.925	-	-	165	-
672A	40X	6	70-72	369.00	23.77	848	8.934	152	4.079	639	-
672A	41X	1	55-57	370.85	43.15	6	8.934	96	4.095	218	-
672A	41X	2	30-32	372.10	13.54	-	-	-	-	114	-
672A	41X	2	105-107	372.85	51.34	659	8.934	141	4.084	293	-
672A	42X	1	25-27	380.05	55.73	495	8.925	145	4.094	-	-
672A	42X	1	120-122	381.00	18.98	61	8.943	45	4.097	376	-
672A	42X	2	55-57	381.85	35.50	774	8.925	27	4.086	-	-
672A	42X	4	80-82	385.10	9.00	33	8.925	274	4.086	128	-
672A	42X	5	15-17	385.95	23.00	621	8.925	415	4.099	247	-
672A	43X	1	105-107	390.35	10.71	63	8.925	258	4.092	-	-
672A	43X	2	60-62	391.40	7.79	233	8.925	299	4.101	-	-
672A	43X	3	17-19	392.47	9.29	268	8.934	969	4.101	-	-
672A	43X	3	55-57	392.85	15.48	464	8.925	581	4.092	-	-
672A	43X	4	65-67	394.45	12.12	42	8.925	947	4.095	275	-
672A	43X	4	135-137	395.15	6.38	111	8.925	243	4.094	102	-
672A	43X	5	80-82	396.10	14.42	1136	8.934	485	4.090	212	-
672A	44X	1	26-28	399.06	10.18	428	8.925	32	4.094	88	-
672A	44X	2	30-32	400.60	61.14	43	8.925	348	4.097	365	-
672A	44X	3	12. Okt	401.90	12.12	459	8.934	58	4.073	154	-

# Anhang A 1: Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten

Hole	Core	Sec	Interval	Depth (mbsf)	Quarz (%)	Clinoptilolite (020) Intens.	Å	Opal-CT (101) Intens.	Å	Plagioclase (002) Intens.
672A	44X	4	31-33	403.61	14.68	915	8.925	847	4.086	-
672A	45X	1	42-44	408.72	16.76	523	8.916	53	4.086	423
672A	46X	1	102-104	418.82	13.87	415	8.943	462	4.077	363
672A	46X	1	139-141	419.19	5.78	89	8.934	372	4.079	-
672A	46X	CC	20-22	419.97	8.46	477	8.925	54	4.099	153
672A	48X	1	50-52	437.30	26.60	961	8.925	461	4.086	523
672A	48X	2	100-102	439.30	7.15	741	8.934	766	4.082	-
672A	48X	3	134-136	441.14	5.47	51	8.934	142	4.114	-
672A	48X	4	106-108	442.36	5.70	236	8.925	173	4.112	-
672A	49X	1	115-117	447.45	5.93	272	8.943	19	4.103	-
672A	49X	2	140-142	449.20	4.09	352	8.925	271	4.094	359
672A	49X	3	130-132	450.60	5.23	13	8.943	413	4.084	-
672A	49X	5	25-27	452.50	2.88	289	8.934	285	4.097	-
672A	50X	1	52-54	456.32	3.78	289	8.925	519	4.084	-
672A	50X	2	120-122	458.50	3.44	18	8.916	785	4.079	-
672A	50X	4	45-47	460.75	4.76	136	8.925	517	4.092	-
672A	51X	1	75-77	466.05	5.84	168	8.943	695	4.095	-
672A	51X	2	108-110	467.88	5.82	74	8.925	411	4.081	-
672A	51X	3	70-72	469.00	4.38	141	8.934	622	4.094	-
672A	52X	1	25-27	475.05	3.38	611	8.943	949	4.082	-
672A	53X	1	70-72	485.00	4.38	-	-	94	4.090	-
672A	53X	2	52-54	486.32	3.74	16	8.934	168	4.082	-
672A	53X	4	50-52	489.30	5.03	5	8.952	659	4.081	-
672A	53X	6	30-32	492.10	3.76	65	8.934	862	4.086	-
762B	1H	1	57.0-59.0	0.57	16.69	-	-	-	-	-
762B	1H	2	37.0-139.	2.87	16.90	-	-	-	-	-
762B	3H	4	62.0-64.0	19.02	16.34	-	-	-	-	-
762B	4H	4	62.0-64.0	28.52	15.08	-	-	-	-	-
762B	5H	4	60.0-62.0	38.00	13.06	-	-	-	-	172
762B	6H	4	62.0-64.0	47.52	15.54	-	-	-	-	167
762B	7H	4	62.0-64.0	57.02	10.87	-	-	-	-	85
762B	8H	2	10.0-12.0	63.00	15.06	-	-	-	-	131
762B	8H	2	62.0-64.0	63.52	13.15	-	-	-	-	111
762B	10H	4	50.0-52.0	85.40	11.57	-	-	-	-	-
762B	11H	2	40.0-142.	92.80	15.67	-	-	-	-	96
762B	11H	3	20.0-22.0	93.10	13.84	-	-	-	-	94
762B	11H	4	30.0-132.	95.70	13.52	-	-	-	-	96
762B	11H	6	80.0-82.0	98.20	12.05	-	-	-	-	106
762B	12H	1	86.0-88.0	100.26	14.39	-	-	-	-	170
762B	12H	3	15.0-17.0	102.55	13.08	-	-	-	-	117
762B	12H	4	10.0-112.	105.00	16.72	-	-	-	-	93
762B	12H	6	80.0-82.0	107.70	13.35	-	-	-	-	106
762B	13H	1	50.0-52.0	109.40	16.62	-	-	-	-	132
762B	14H	3	10.0-12.0	121.50	13.72	-	-	-	-	-
762B	14H	4	12.0-114.	124.02	16.28	-	-	-	-	-
762B	16H	1	50.0-52.0	137.90	26.01	-	-	-	-	-
762B	16H	2	00.0-102.	139.90	29.07	-	-	-	-	-
762B	16H	4	54.0-56.0	142.44	28.30	-	-	-	-	-
762B	17H	1	30.0-32.0	147.20	26.31	-	-	-	-	-
762B	17H	2	82.0-84.0	149.22	26.08	-	-	-	-	-
762B	17H	3	36.0-138.	151.26	29.22	-	-	-	-	70
762B	17H	5	30.0-32.0	153.20	25.81	-	-	-	-	110
762B	17H	6	50.0-52.0	154.90	44.86	-	-	-	-	405
762B	18H	3	84.0-86.0	160.24	44.05	-	-	-	-	242
762B	18H	5	13.0-115.	163.53	30.96	325	8.934	-	-	-

# Anhang A 1: Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten

Hole	Core	Sec	Interval	Depth (mbsf)	Quarz (%)	Clinoptilolite (020) Intens.	Å	Opal-CT (101) Intens.	Å	Plagioclase (002) Intens.
762B	18H	6	29.0-131.	165.19	22.40	322	8.927	-	-	-
762B	18H	7	85.0-87.0	165.25	22.91	330	8.927	-	-	-
762B	19H	1	31.0-33.0	166.21	27.67	409	8.919	-	-	-
762B	19H	3	21.0-23.0	169.11	15.78	429	8.919	-	-	-
762C	2X	1	30.0-32.0	170.30	14.01	219	8.911	-	-	-
762C	2X	2	30.0-32.0	171.80	14.50	184	8.919	-	-	-
762B	19H	5	30.0-32.0	172.20	12.71	128	8.934	-	-	-
762C	2X	3	12.0-114.	174.12	12.22	337	8.911	-	-	-
762B	19H	6	90.0-92.0	174.30	12.67	156	8.942	-	-	-
762C	2X	5	55.0-57.0	176.55	12.63	259	8.927	-	-	-
762C	3X	1	51.0-53.0	180.01	11.66	239	8.927	-	-	-
762C	3X	2	94.0-96.0	181.94	9.60	398	8.927	-	-	-
762C	4X	1	20.0-22.0	189.20	8.43	222	8.934	-	-	-
762C	4X	2	24.0-126.	191.74	8.26	271	8.927	-	-	-
762C	4X	4	40.0-142.	194.90	8.42	221	8.934	-	-	-
762C	5X	1	57.0-59.0	199.07	8.24	273	8.919	185	4.100	-
762C	5X	2	58.0-60.0	200.58	11.32	288	8.927	-	-	-
762C	6X	1	50.0-52.0	208.50	8.33	414	8.934	108	4.099	-
762C	6X	2	02.0-104.	210.52	9.18	389	8.919	153	4.110	-
762C	6X	4	49.0-51.0	212.99	9.18	366	8.927	-	-	-
762C	6X	5	31.0-33.0	214.31	11.22	398	8.934	-	-	-
762C	7X	1	02.0-104.	218.52	8.22	282	8.942	409	4.097	-
762C	7X	2	40.0-142.	220.40	8.15	253	9.044	-	-	-
762C	7X	3	16.0-118.	221.66	7.53	432	8.934	-	-	-
762C	7X	4	40.0-142.	223.40	4.56	200	8.919	619	4.107	-
762C	8X	1	58.0-60.0	227.58	8.46	275	8.934	-	-	-
762C	8X	2	02.0-104.	229.52	9.35	361	8.966	-	-	-
762C	8X	4	50.0-52.0	232.00	8.58	511	8.919	-	-	-
762C	8X	5	50.0-52.0	233.50	8.15	365	8.973	-	-	-
762C	9X	1	72.0-74.0	237.22	7.12	198	8.966	-	-	-
762C	10X	1	48.0-50.0	246.48	6.06	504	8.919	358	4.097	-
762C	10X	2	00.0-102.	248.50	9.00	257	8.958	-	-	-
762C	10X	3	10.0-112.	250.10	6.51	260	8.934	-	-	-
762C	10X	4	38.0-100.1	251.48	6.22	380	8.919	127	4.097	-
762C	11X	1	96.0-98.0	256.46	5.89	657	8.966	223	4.097	-
762C	11X	3	50.0-52.0	259.00	6.67	468	8.927	-	-	-
762C	11X	5	50.0-52.0	262.00	8.18	758	8.919	-	-	-
762C	11X	6	83.0-85.0	263.83	7.21	830	8.966	-	-	-
762C	12X	1	48.0-50.0	265.48	8.29	795	8.966	-	-	-
762C	12X	3	50.0-52.0	268.50	6.95	1144	8.973	-	-	-
762C	12X	4	27.0-129.	270.77	6.24	1486	8.958	-	-	-
762C	12X	6	22.0-124.	273.72	6.41	983	8.958	-	-	-
762C	13X	1	02.0-104.	275.52	6.73	765	8.950	-	-	-
762C	13X	2	50.0-52.0	276.50	5.95	629	8.973	-	-	-
762C	14X	1	48.0-50.0	284.48	5.14	631	8.934	-	-	-
762C	14X	2	40.0-142.	286.90	5.27	525	8.934	-	-	-
762C	14X	4	78.0-80.0	289.28	5.47	572	8.934	169	4.105	-
762C	14X	6	78.0-80.0	292.28	5.59	644	8.934	-	-	-
762C	15X	1	49.0-51.0	293.99	4.69	672	8.934	-	-	-
762C	15X	2	02.0-104.	296.02	5.26	660	8.942	-	-	-
762C	15X	3	48.0-50.0	296.98	5.47	690	8.942	215	4.094	-
762C	16X	1	32.0-34.0	303.32	4.26	668	8.927	113	4.083	-
762C	16X	2	30.0-132.	305.80	3.90	626	8.927	94	4.097	-
762C	16X	3	40.0-142.	307.40	5.52	677	8.934	-	-	-
762C	17X	1	02.0-104.	313.52	4.48	675	8.934	-	-	-
762C	17X	3	50.0-52.0	316.00	4.78	551	8.966	77	4.095	-
762C	17X	4	10.0-112.	318.10	5.12	538	8.942	172	4.094	-

# Anhang A 1: Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten

Hole	Core	Sec	Interval	Depth (mbsf)	Quarz (%)	Clinoptilolite (020) Intens.	Å	Opal-CT (101) Intens.	Å	Plagioclase (002) Intens.
762C	17X	5	40.0-142.3	19.90	5.04	651	8.966	138	4.080	-
762C	18X	1	20.0-22.0	322.20	5.01	702	8.973	108	4.100	-
762C	18X	2	30.0-132.3	24.80	3.71	807	8.973	465	4.100	-
762C	18X	4	58.0-60.0	327.08	4.89	795	8.973	135	4.102	-
762C	18X	6	30.0-32.0	329.80	5.48	1093	8.958	60	4.100	-
762C	19X	1	02.0-104.3	32.52	4.10	1281	8.973	250	4.100	-
762C	19X	3	50.0-52.0	335.00	4.97	826	8.966	-	-	-
762C	19X	4	42.0-44.0	336.42	4.99	916	8.966	25	4.102	-
762C	19X	4	38.0-100.1	336.98	4.32	1049	8.973	59	4.070	-
762C	20X	1	57.0-59.0	341.57	3.94	977	8.973	-	-	-
762C	20X	2	09.0-111.3	43.59	4.44	992	8.966	91	4.107	-
762C	20X	3	10.0-112.3	45.10	4.35	833	8.966	-	-	-
762C	20X	4	48.0-50.0	345.98	1.52	241	8.934	928	4.100	-
762C	21X	1	58.0-60.0	351.08	3.31	460	8.927	385	4.108	-
762C	21X	2	60.0-62.0	352.60	4.83	574	8.934	95	4.099	-
762C	22X	1	48.0-50.0	360.48	4.14	302	8.934	360	4.091	-
762C	22X	3	10.0-12.0	363.10	5.10	192	8.934	196	4.103	-
762C	22X	4	60.0-62.0	365.10	4.53	426	8.927	247	4.087	-
762C	22X	5	42.0-44.0	366.42	4.28	576	8.934	-	-	-
762C	22X	6	10.0-112.3	368.60	4.48	551	8.934	167	4.099	-
762C	23X	2	90.0-92.0	371.90	4.22	876	8.942	82	4.092	-
762C	23X	3	22.0-24.0	372.72	5.73	342	8.950	-	-	-
762C	24X	1	31.0-33.0	379.31	4.85	668	8.966	-	-	-
762C	24X	1	27.0-129.3	80.27	6.02	422	8.950	56	4.087	-
762C	25X	1	11.0-13.0	388.61	5.14	565	8.958	-	-	-
762C	25X	1	05.0-107.3	89.55	4.64	967	8.966	52	4.086	-
762C	25X	2	15.0-17.0	390.15	6.03	604	8.966	68	4.095	-
762C	25X	3	05.0-107.3	92.55	5.11	323	8.966	132	4.086	-
762C	25X	5	30.0-32.0	394.80	4.78	665	8.973	-	-	-
762C	26X	1	20.0-22.0	398.20	4.46	529	8.973	158	4.086	-
762C	26X	2	20.0-122.4	00.70	4.64	326	8.966	115	4.105	-
762C	26X	3	52.0-54.0	401.52	3.27	329	8.934	484	4.094	-
762C	26X	4	12.0-114.4	03.62	4.35	242	8.981	438	4.097	-
762C	26X	5	45.0-147.4	04.45	5.10	423	8.973	244	4.084	-
762C	27X	1	58.0-60.0	405.08	5.69	334	8.927	192	4.084	-
762C	27X	3	82.0-84.0	406.32	4.51	383	8.942	402	4.086	-
762C	27X	4	80.0-82.0	407.80	4.96	113	8.981	439	4.099	-
762C	28X	1	31.0-33.0	412.31	4.24	209	8.966	629	4.097	-
762C	28X	2	6.0-8.0	413.56	3.36	118	8.973	594	4.091	-
762C	29X	1	40.0-42.0	421.90	3.33	127	9.005	436	4.102	-
762C	29X	1	28.0-130.4	22.78	4.42	835	8.942	105	4.091	-
762C	29X	3	80.0-82.0	425.30	3.55	393	8.973	276	4.095	-
762C	30X	1	56.0-58.0	431.56	3.70	472	8.966	-	-	-
762C	30X	1	90.0-92.0	431.90	3.00	1186	8.981	209	4.094	-
762C	30X	3	01.0-103.4	35.01	1.80	494	8.973	770	4.095	-
762C	30X	CC	20.0-22.0	436.40	4.05	584	8.958	195	4.099	-
762C	31X	1	33.0-35.0	440.83	4.81	280	8.973	139	4.089	-
762C	31X	3	60.0-62.0	444.10	3.77	972	8.973	272	4.100	-
762C	31X	4	53.0-55.0	445.53	4.58	861	8.981	152	4.091	-
762C	31X	6	60.0-62.0	448.60	3.40	828	8.973	362	4.094	-
762C	32X	1	02.0-104.4	51.02	4.12	870	8.973	299	4.097	-
762C	32X	3	30.0-32.0	453.30	5.59	555	8.966	-	-	-
762C	33X	1	51.0-53.0	460.01	4.99	660	8.981	-	-	-
762C	33X	2	32.0-134.4	62.32	4.80	715	8.973	87	4.094	-
762C	33X	6	50.0-52.0	467.50	4.32	881	8.997	176	4.107	-
762C	34X	1	21.0-123.4	70.21	4.54	940	8.973	130	4.100	-
762C	34X	3	62.0-64.0	472.62	6.25	536	8.934	126	4.108	-

# Anhang A 1: Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten

Hole	Core	Sec	Interval	Depth (mbsf)	Quarz (%)	Clinoptilolite (020) Intens.	Å	Opal-CT (101) Intens.	Å	Plagioclase (002) Intens.
762C	34X	5	63.0-65.0	475.63	5.81	600	8.997	186	4.100	-
762C	35X	1	56.0-58.0	479.06	5.16	588	8.942	150	4.084	-
762C	35X	2	02.0-104.	481.02	3.75	784	8.942	199	4.099	-
762C	36X	1	16.0-18.0	488.16	3.76	722	8.973	-	-	-
762C	36X	00	30.0-32.0	488.56	4.90	634	8.981	-	-	-
762C	37X	1	20.0-22.0	497.70	4.99	420	8.942	134	4.064	-
762C	37X	1	08.0-110.	498.58	5.47	795	8.934	220	4.094	-
762C	37X	3	10.0-112.	501.60	5.26	510	8.942	233	4.089	-
762C	37X	5	20.0-22.0	503.70	6.06	596	8.942	164	4.095	-
762C	38X	1	50.0-52.0	507.50	6.22	381	8.973	144	4.091	-
762C	38X	3	10.0-12.0	510.10	6.94	198	8.942	115	4.086	-
762C	38X	5	29.0-131.	514.29	6.21	286	8.934	222	4.084	-
762C	38X	7	28.0-30.0	516.28	6.95	171	8.927	60	4.070	-
762C	39X	1	50.0-52.0	517.00	9.54	573	8.934	220	4.075	-
762C	39X	3	10.0-12.0	519.60	8.19	534	8.973	272	4.086	-
762C	39X	5	30.0-32.0	522.80	7.91	272	8.950	284	4.086	-
762C	40X	1	50.0-52.0	526.50	11.45	335	8.942	201	4.102	-
762C	40X	2	38.0-140.	528.88	11.18	519	8.942	337	4.094	-
762C	40X	4	50.0-52.0	531.00	7.57	281	8.927	164	4.097	-
762C	40X	6	60.0-62.0	534.10	6.63	306	8.927	258	4.078	-
762C	41X	1	00.0-102.	536.50	5.86	159	8.927	612	4.080	-
762C	41X	3	50.0-52.0	539.00	5.11	94	8.934	686	4.083	-
762C	41X	5	10.0-12.0	541.60	5.98	34	8.950	558	4.078	-
762C	41X	7	28.0-30.0	544.78	4.61	-	-	896	4.078	-
762C	42X	1	50.0-52.0	545.50	3.69	-	-	920	4.089	-
762C	42X	2	32.0-34.0	546.82	7.63	54	8.942	293	4.084	-
762C	42X	4	31.0-133.	550.81	7.32	27	8.966	386	4.070	-

# Anhang A 1: Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten

Hole	Core	Sec.	Interval	Depth (mbsf)	Quartz (%)	Opal-CT (101) Intens.	Å	Clinoptilolite (020) Intens.	Å	Plagioclase (002) Intens.	Å	Notes
797B	27X	1	70.0-72.0	244.10	8.38	-	-	-	-	252	3.187	
797B	27X	3	20.0-22.0	246.60	9.80	-	-	-	-	1695	3.183	G
797B	27X	4	100.0-102.0	248.90	10.84	-	-	-	-	381	3.190	G
797B	27X	6	110.0-112.0	252.00	7.88	-	-	-	-	277	3.188	
797B	28X	1	60.0-62.0	253.70	8.51	-	-	-	-	317	3.191	
797B	28X	1	140.0-142.0	254.50	9.18	-	-	-	-	349	3.190	
797B	28X	3	15.0-17.0	256.25	8.05	-	-	-	-	393	3.190	
797B	28X	4	65.0-67.0	258.25	9.81	-	-	-	-	456	3.184	
797B	30X	1	20.0-22.0	272.70	9.19	-	-	33	8.998	374	3.910	
797B	30X	1	46.0-48.0	272.96	11.30	-	-	-	-	490	3.190	
797B	30X	3	10.0-12.0	275.60	10.69	-	-	-	-	352	3.192	
797B	30X	4	140.0-142.0	278.40	8.86	-	-	-	-	499	3.190	
797B	30X	5	15.0-17.0	278.65	10.30	-	-	-	-	367	3.191	
797B	31X	1	25.0-27.0	282.45	7.59	-	-	-	-	271	3.190	
797B	31X	2	125.0-127.0	284.95	8.78	-	-	-	-	387	3.190	
797B	31X	4	75.0-77.0	287.45	7.93	-	-	-	-	339	3.191	
797B	31X	6	82.0-84.0	290.52	9.82	-	-	-	-	314	3.189	
797B	32X	2	35.0-37.0	293.75	8.80	-	-	-	-	385	3.188	
797B	32X	3	140.0-142.0	296.30	8.26	-	-	-	-	438	3.187	
797B	32X	4	10.0-12.0	296.50	8.65	-	-	-	-	337	3.190	
797B	32X	5	105.0-107.0	298.95	8.56	-	-	100	8.925	936	3.177	
797B	32X	6	130.0-132.0	300.70	8.87	-	-	67	8.925	457	3.189	
797B	33X	2	55.0-57.0	303.55	9.77	-	-	94	8.925	372	3.182	
797B	33X	2	110.0-112.0	304.10	9.45	-	-	204	8.934	510	3.182	
797B	33X	3	140.0-142.0	305.90	10.57	-	-	210	8.925	383	3.191	
797B	33X	4	140.0-142.0	307.40	10.29	-	-	218	8.943	429	3.190	
797B	33X	CC	19.0-21.0	307.81	8.85	-	-	93	8.916	186	3.191	P
797B	34X	2	65.0-67.0	313.35	9.58	-	-	137	8.934	414	3.190	
797B	34X	3	120.0-122.0	315.40	9.19	-	-	95	8.943	328	3.189	
797B	34X	5	40.0-42.0	317.60	9.73	-	-	172	8.952	343	3.189	
797B	34X	6	35.0-37.0	319.05	10.39	-	-	164	8.943	386	3.188	
797B	35X	1	10.0-12.0	321.00	10.83	-	-	158	8.916	369	3.189	
797B	35X	2	70.0-72.0	323.10	9.01	-	-	220	8.952	303	3.192	
797B	35X	4	35.0-37.0	325.75	10.54	-	-	182	8.934	311	3.191	
797B	35X	5	95.0-97.0	327.85	9.66	-	-	157	8.943	340	3.190	
797B	37X	1	45.0-47.0	340.75	9.41	-	-	106	8.943	306	3.190	
797B	37X	3	50.0-52.0	343.80	8.78	240	4.081	-	-	312	3.190	G
797B	37X	4	110.0-112.0	345.90	8.37	238	4.042	104	8.952	270	3.191	G
797B	37X	5	120.0-122.0	347.50	8.10	225	4.062	67	8.925	261	3.187	
797B	38X	1	60.0-62.0	350.60	8.04	320	4.040	129	8.925	311	3.192	
797B	38X	1	140.0-142.0	351.40	5.70	1273	4.101	-	-	156	3.190	
797B	38X	2	13.0-15.0	351.63	8.50	235	4.073	65	8.962	292	3.191	
797B	39X	CC	35.0-37.0	360.34	6.17	1036	4.097	-	-	188	3.190	
797B	40X	1	44.0-46.0	369.74	9.98	237	4.038	113	8.925	237	3.190	
797B	40X	2	60.0-62.0	370.56	9.12	204	4.040	167	8.943	297	3.191	
797B	41X	1	8.0-10.0	379.08	10.17	193	4.044	101	8.952	276	3.196	
797B	41X	2	10.0-12.0	380.60	5.70	1328	4.079	38	8.925	182	3.206	G
797B	42X	1	8.0-10.0	387.98	8.55	422	4.075	128	8.943	216	3.192	
797B	42X	CC	10.0-12.0	388.60	3.32	1648	4.092	68	8.943	128	3.191	
797B	43X	1	5.0-7.0	397.65	3.29	1669	4.090	82	8.934	133	3.208	
797B	43X	1	70.0-72.0	398.30	3.23	1414	4.092	100	8.916	163	3.186	
797B	44X	1	30.0-32.0	407.60	2.54	1781	4.090	82	8.943	96	3.188	
797B	46X	1	40.0-42.0	427.00	5.86	1685	4.075	70	8.934	136	3.188	
797B	46X	1	96.0-98.0	427.56	12.61	-	-	764	8.952	161	3.210	
797B	46X	1	140.0-142.0	428.00	21.17	555	4.048	251	8.943	154	3.188	
797B	46X	2	25.0-27.0	428.35	11.31	970	4.073	148	8.943	184	3.210	
797B	47X	1	50.0-52.0	436.70	27.11	-	-	-	-	165	3.191	
797B	47X	2	140.0-142.0	439.10	24.61	-	-	-	-	159	3.191	
797B	47X	4	70.0-72.0	441.40	33.52	-	-	-	-	126	3.190	
797B	47X	5	135.0-137.0	443.55	0.82	-	-	613	8.943	1009	3.209	
797B	48X	1	95.0-97.0	446.85	31.94	-	-	-	-	109	3.192	
797B	48X	2	140.0-142.0	448.80	24.16	-	-	-	-	251	3.190	G

# Anhang A 1: Tabelle der Röntgendiffraktometrie-Daten

Hole	Core	Sec.	Interval	Depth (mbsf)	Quartz (%)	Opal-CT (101) Intens.	Å	Clinoptilolite (020) Intens.	Å	Plagioclase (002) Intens.	Å	Notes
797B	48X	4	15.0-17.0	450.55	36.17	-	-	-	-	133	3.192	G
797B	48X	5	15.0-17.0	452.05	39.39	-	-	-	-	112	3.191	
797B	48X	CC	20.0-22.0	453.09	27.77	-	-	-	-	199	3.191	
797B	49X	1	50.0-52.0	456.00	6.04	-	-	-	-	113	3.189	
797B	49X	2	115.0-117.0	458.15	42.13	-	-	-	-	110	3.192	
797B	49X	3	130.0-132.0	459.80	49.40	-	-	-	-	88	3.192	
797B	49X	5	60.0-62.0	462.10	43.88	-	-	-	-	99	3.189	
797B	49X	6	28.0-30.0	463.28	43.01	-	-	-	-	144	3.188	
797B	50X	1	20.0-22.0	465.40	22.30	-	-	-	-	167	3.190	
797B	50X	CC	10.0-12.0	465.88	3.08	-	-	-	-	-	-	
797B	51X	1	27.0-29.0	475.17	31.15	-	-	-	-	129	3.190	G
797B	51X	2	70.0-72.0	477.10	49.10	-	-	-	-	102	3.187	
797B	51X	3	20.0-22.0	478.10	18.19	-	-	-	-	317	3.213	G
797B	51X	4	65.0-67.0	480.05	46.30	-	-	-	-	131	3.187	
797B	51X	4	110.0-112.0	480.50	46.19	-	-	-	-	103	3.192	G
797B	51X	6	30.0-32.0	482.70	32.87	-	-	-	-	157	3.191	
797B	52X	1	115.0-117.0	485.65	38.31	-	-	-	-	194	3.189	G
797B	52X	3	60.0-62.0	488.10	21.18	-	-	-	-	252	3.192	G
797B	52X	4	115.0-117.0	490.15	3.07	-	-	-	-	-	-	P
797B	52X	5	135.0-137.0	491.85	20.51	-	-	-	-	213	3.193	
797B	52X	6	140.0-142.0	493.40	19.24	-	-	-	-	226	3.190	G
797B	52X	7	40.0-42.0	493.90	9.26	-	-	-	-	141	3.190	GP
797B	53X	1	8.0-10.0	494.28	2.24	-	-	-	-	-	-	
797B	53X	CC	20.0-22.0	494.54	17.79	-	-	-	-	256	3.192	GP

Note: G = gypsum; P = pyrite



## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew. %

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
672/40X/01	361.50	69.16	11.72	2.30	0.41	-	4.33	1.07	-	0.10	8.16	97.24
672/40X/01	361.50	67.86	11.63	2.93	0.43	-	4.85	0.62	0.04	0.09	11.20	99.65
672/40X/01	361.50	67.89	11.82	2.43	0.48	-	4.30	1.15	0.10	0.24	9.07	97.48
672/40X/01	361.50	69.96	12.04	2.54	0.34	-	5.08	0.68	0.04	0.12	7.56	98.37
672/40X/01	361.50	71.12	12.24	3.10	0.35	-	4.13	0.71	0.06	0.06	6.33	98.11
672/40X/01	361.50	70.72	12.23	2.91	0.21	-	4.69	0.90	-	0.18	5.13	96.97
672/40X/01	361.50	69.54	12.32	2.53	0.47	-	4.16	1.50	0.04	0.29	4.78	95.63
672/40X/01	361.50	70.42	12.43	2.98	0.46	-	4.64	0.81	0.01	0.23	5.76	97.75
672/40X/01	361.50	69.75	12.44	2.67	0.34	-	4.38	0.79	0.03	0.06	6.28	96.73
672/40X/01	361.50	69.54	12.19	2.73	0.41	-	4.97	0.80	-	0.12	6.85	97.61
672/40X/01	361.50	68.58	12.13	3.31	0.34	-	5.19	0.65	0.04	0.14	8.99	99.37
672/40X/01	361.50	69.49	12.23	2.12	0.44	-	4.65	0.92	-	0.11	10.92	100.89
672/40X/01	361.50	67.17	11.72	2.30	0.45	-	4.57	0.79	0.04	0.17	12.74	99.95
672/40X/01	361.50	67.59	12.05	1.89	0.36	-	4.72	1.06	0.02	0.02	8.62	96.32
672/40X/01	361.50	67.33	11.75	2.43	0.32	-	4.34	1.14	0.06	0.17	11.84	99.40
672/40X/01	361.50	69.14	12.29	2.52	0.43	-	4.57	0.82	0.20	0.03	10.54	100.54
672/40X/01	361.50	68.66	11.76	3.09	0.39	-	4.70	0.69	0.10	0.12	9.89	99.41
672/40X/01	361.50	68.99	11.89	2.86	0.46	-	4.55	0.61	-	0.16	10.69	100.21
672/40X/01	361.50	68.47	12.11	4.31	0.42	-	2.94	0.68	-	0.12	10.78	99.85
672/40X/01	361.50	68.81	11.87	2.30	0.49	-	4.36	1.07	0.01	0.34	8.54	97.80
672/40X/01	361.50	68.43	12.14	2.38	0.23	-	4.85	0.77	0.07	-	8.62	97.48
672/40X/01	361.50	69.16	12.38	2.90	0.43	-	5.32	0.71	0.02	0.04	8.03	98.99
672/40X/01	361.50	67.05	12.00	3.00	0.59	-	4.52	0.87	0.02	0.26	9.16	97.47
672/40X/01	361.50	69.62	12.12	2.57	0.47	-	4.69	0.81	0.08	0.18	6.84	97.37
672/40X/01	361.50	69.16	12.23	2.63	0.40	-	4.58	0.79	0.10	-	8.85	98.75
672/40X/01	361.50	69.29	12.14	2.88	0.37	-	4.20	0.72	-	0.04	8.10	97.76
672/40X/01	361.50	61.04	10.60	2.64	0.48	-	3.63	0.73	-	0.30	15.67	95.11
672/40X/01	361.50	67.81	11.83	2.78	0.48	-	3.93	1.07	-	0.32	8.97	97.19
672/40X/01	361.50	66.80	11.80	2.46	0.33	-	4.47	1.17	0.05	0.23	11.59	98.91
672/40X/01	361.50	63.35	11.19	1.74	0.46	-	3.69	1.31	0.03	0.23	13.43	95.43
672/40X/01	361.50	69.16	12.33	2.40	0.43	-	4.45	0.88	-	0.21	8.76	98.61
672/40X/01	361.50	66.04	12.00	2.47	0.45	-	4.41	0.80	0.03	0.20	9.84	96.25
672/40X/01	361.50	70.11	11.96	2.72	0.34	-	5.32	0.88	0.12	0.16	6.43	98.04
672/40X/01	361.50	70.58	12.32	2.42	0.36	-	4.81	0.83	0.06	0.19	8.33	99.89
672/40X/01	361.50	69.57	11.68	2.47	0.30	-	4.98	0.78	0.05	0.11	9.67	99.62
672/40X/01	361.50	70.84	12.35	2.73	0.36	-	4.24	1.00	0.04	0.10	3.62	95.28
672/40X/01	361.50	69.91	12.08	2.56	0.33	-	4.37	0.93	0.03	0.10	6.99	97.30
672/40X/01	361.50	70.74	12.08	2.36	0.27	-	4.21	1.33	0.11	0.11	5.31	96.52
672/40X/06	369.00	70.22	12.15	0.74	0.40	-	2.98	3.25	0.14	0.08	6.68	96.64
672/40X/06	369.00	70.35	11.90	0.93	0.33	-	3.04	3.18	-	0.02	7.12	96.86
672/40X/06	369.00	68.92	11.96	0.74	0.42	-	2.86	3.24	0.11	0.25	8.49	97.00
672/40X/06	369.00	68.06	11.95	1.19	0.42	-	3.72	2.83	0.11	0.11	8.71	97.10
672/40X/06	369.00	70.70	12.33	1.11	0.36	-	3.70	2.46	0.04	0.09	7.06	97.86
672/40X/06	369.00	70.46	12.41	0.98	0.32	-	3.29	2.95	0.03	0.10	4.71	95.27
672/40X/06	369.00	71.78	12.31	1.52	0.27	-	5.16	1.45	0.16	0.10	5.48	98.24
672/40X/06	369.00	71.24	12.25	1.20	0.45	-	4.19	2.17	0.04	0.12	3.69	95.36
672/40X/06	369.00	68.53	12.13	1.18	0.33	-	3.84	2.44	0.03	0.06	9.00	97.55
672/40X/06	369.00	69.16	12.11	0.75	0.38	-	2.95	3.28	0.04	0.15	6.60	95.41
672/40X/06	369.00	69.34	11.99	1.16	0.45	-	3.92	2.57	0.01	0.10	9.00	98.53
672/42X/02	381.85	64.59	11.32	2.31	0.34	-	3.24	1.44	0.01	0.11	11.20	94.56
672/42X/02	381.85	65.34	11.82	2.45	0.42	-	3.41	2.00	0.02	0.04	13.32	98.81
672/42X/02	381.85	66.66	11.59	2.25	0.44	-	3.97	1.73	0.08	0.22	13.28	100.23
672/42X/02	381.85	68.72	12.33	2.03	0.45	-	3.75	1.87	0.02	0.07	9.79	99.02
672/42X/02	381.85	65.92	12.04	1.73	0.42	-	3.15	2.51	0.07	0.16	13.00	99.00
672/42X/02	381.85	73.20	12.29	2.64	0.42	-	4.69	1.05	0.07	0.12	4.97	99.46
672/42X/02	381.85	68.04	11.86	2.13	0.32	-	4.01	1.18	0.02	0.04	12.38	99.99
672/42X/02	381.85	65.74	11.36	2.05	0.42	-	3.63	1.54	0.06	0.14	9.99	94.92
672/42X/02	381.85	66.96	11.83	1.74	0.44	-	3.60	1.74	0.14	-	13.57	100.02
672/42X/02	381.85	66.01	11.79	2.64	0.44	-	3.96	1.39	-	0.21	13.02	99.47

## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
672/42X/02	381.85	71.02	12.85	2.36	0.47	-	3.88	1.67	0.10	0.18	7.22	99.75
672/42X/02	381.85	69.07	12.94	2.18	0.54	-	3.58	1.87	0.06	0.70	7.88	98.82
672/42X/02	381.85	66.89	11.96	2.03	0.43	-	3.33	1.61	0.01	0.05	11.54	97.85
672/42X/02	381.85	70.03	12.17	2.04	0.36	-	3.79	1.81	0.01	0.14	10.56	100.91
672/42X/02	381.85	69.85	9.66	1.72	0.33	-	2.63	1.62	0.10	0.09	10.90	96.90
672/42X/02	381.85	69.66	10.90	2.00	0.34	-	3.24	1.43	0.06	0.03	11.48	99.14
672/42X/02	381.85	70.30	12.19	1.80	0.52	-	3.32	1.91	-	0.28	9.29	99.60
672/42X/05	385.95	68.24	11.84	2.67	0.40	-	3.98	1.65	0.30	0.04	12.71	101.83
672/42X/05	385.95	68.08	11.57	1.99	0.39	-	3.59	2.15	0.23	0.07	11.70	99.78
672/42X/05	385.95	67.23	11.79	2.25	0.37	-	3.96	1.09	0.16	0.09	14.33	101.25
672/42X/05	385.95	67.46	11.98	2.18	0.41	-	4.58	0.89	-	0.10	15.14	102.74
672/42X/05	385.95	67.48	11.86	2.61	0.40	-	4.24	1.18	0.10	0.05	13.74	101.67
672/42X/05	385.95	63.85	11.00	1.62	0.43	-	3.06	1.87	0.16	0.31	12.54	94.84
672/42X/05	385.95	67.35	11.74	3.24	0.34	-	4.62	0.88	0.13	0.06	14.09	102.46
672/42X/05	385.95	68.07	11.47	1.94	0.32	-	3.51	1.54	0.19	0.06	9.47	96.57
672/42X/05	385.95	69.13	11.46	1.67	0.32	-	3.62	1.63	0.27	-	10.08	98.18
672/42X/05	385.95	69.33	12.11	2.24	0.43	-	4.14	1.05	0.02	0.08	9.62	99.01
672/42X/05	385.95	68.94	12.13	2.26	0.39	-	4.17	1.27	0.11	0.02	11.61	100.90
672/42X/05	385.95	69.23	11.98	3.11	0.37	-	3.79	0.74	0.08	0.03	13.89	103.23
672/42X/05	385.95	67.96	11.82	3.98	0.28	-	3.87	0.70	-	0.05	14.65	103.31
672/42X/05	385.95	67.85	12.44	2.58	0.38	-	3.97	1.25	0.09	0.15	11.01	99.71
672/42X/05	385.95	67.79	11.77	2.42	0.49	-	3.64	1.25	0.16	0.04	13.72	101.29
672/42X/05	385.95	67.84	11.86	2.49	0.34	-	4.08	1.19	0.11	0.09	13.44	101.43
672/43X/05	396.10	64.00	10.97	1.98	0.40	0.30	3.18	1.24	0.07	0.12	16.50	98.77
672/43X/05	396.10	65.53	11.18	2.89	0.35	0.33	4.31	0.84	-	0.04	16.79	102.26
672/43X/05	396.10	64.52	11.17	2.08	0.33	0.33	4.53	1.45	0.09	0.08	17.09	101.65
672/43X/05	396.10	65.17	11.49	3.29	0.34	0.30	4.16	0.96	0.06	0.04	15.44	101.24
672/43X/05	396.10	64.77	11.36	2.23	0.36	0.33	4.15	1.29	0.16	0.13	14.39	99.17
672/43X/05	396.10	64.51	11.32	2.16	0.33	0.31	3.69	1.34	0.07	0.04	17.78	101.55
672/43X/05	396.10	63.35	11.19	2.44	0.34	0.33	4.36	1.33	0.01	0.16	17.14	100.65
672/43X/05	396.10	65.01	11.44	2.27	0.41	0.29	5.01	1.26	-	-	16.66	102.35
672/43X/05	396.10	63.31	10.81	2.06	0.34	0.32	3.21	1.87	0.15	0.17	18.07	100.29
672/43X/05	396.10	66.16	11.44	2.38	0.33	0.38	4.14	1.28	0.07	0.08	10.40	96.66
672/43X/05	396.10	64.94	11.44	2.88	0.31	0.32	3.47	0.95	0.07	0.01	17.29	101.68
672/43X/05	396.10	66.23	11.55	2.85	0.38	0.35	4.72	0.92	0.02	0.06	15.30	102.38
672/43X/05	396.10	67.39	11.64	2.51	0.38	0.36	3.96	1.11	0.06	0.10	10.43	97.95
672/43X/05	396.10	65.46	11.55	2.97	0.28	0.36	3.80	1.14	-	0.03	14.46	100.05
672/43X/05	396.10	65.28	11.12	2.55	0.40	0.29	3.44	1.26	0.13	0.11	14.49	99.06
672/43X/05	396.10	66.80	11.36	2.74	0.40	0.33	4.00	0.90	-	0.12	14.14	100.77
672/43X/05	396.10	65.50	11.30	2.97	0.39	0.31	4.36	0.77	-	0.07	16.05	101.71
672/43X/05	396.10	65.51	11.30	2.21	0.38	0.28	5.34	0.85	0.03	0.01	15.06	100.97
672/43X/05	396.10	66.02	11.47	2.33	0.31	0.36	3.95	1.12	0.01	0.12	15.57	101.25
672/43X/05	396.10	61.59	10.57	2.64	0.37	0.33	3.38	1.11	-	0.18	18.71	98.88
672/43X/05	396.10	65.15	11.29	3.08	0.24	0.33	3.93	0.73	-	-	17.85	102.62
672/43X/05	396.10	65.91	11.57	2.80	0.41	0.31	4.13	0.82	0.07	0.08	16.85	102.95
672/43X/05	396.10	64.34	11.27	2.33	0.36	0.28	3.80	1.34	0.06	0.08	17.70	101.57
672/43X/05	396.10	65.36	11.69	2.94	0.33	0.32	4.44	0.84	-	0.08	17.04	103.04
672/43X/05	396.10	64.75	11.28	1.99	0.38	0.32	4.02	0.92	0.04	0.01	16.01	99.73
672/43X/05	396.10	62.82	11.45	2.54	0.45	0.35	4.47	1.13	0.06	0.10	14.70	98.06
672/43X/05	396.10	66.67	11.61	2.22	0.38	0.36	4.31	1.02	-	0.10	12.97	99.64
672/43X/05	396.10	66.55	11.73	2.28	0.40	0.32	4.58	0.99	0.11	0.11	15.13	102.19
672/43X/05	396.10	69.17	12.04	3.10	0.41	0.32	3.62	0.98	-	-	6.72	96.36
672/43X/05	396.10	66.89	11.92	2.86	0.37	0.32	3.94	1.00	-	0.05	13.43	100.77
672/43X/05	396.10	66.32	11.83	2.84	0.38	0.33	4.16	0.83	0.06	0.10	12.51	99.36
672/43X/05	396.10	66.17	11.70	2.29	0.36	0.34	3.67	1.22	0.03	0.18	11.54	97.50
672/44X/04	403.61	70.46	12.66	2.62	0.46	-	3.99	1.38	0.11	0.19	9.13	101.01
672/44X/04	403.61	70.31	12.34	2.19	0.49	-	3.58	1.53	0.21	0.45	8.58	99.69
672/44X/04	403.61	70.43	12.41	2.34	0.46	-	3.91	1.45	0.14	0.11	9.61	100.85
672/44X/04	403.61	68.09	9.68	1.88	0.39	-	2.98	1.15	0.14	0.20	10.41	94.93

# Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew. %

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
672/44X/04	403.61	68.90	11.85	2.38	0.37	-	3.12	1.57	0.14	0.14	13.88	102.34
672/44X/04	403.61	67.48	11.87	2.27	0.42	-	3.00	1.62	0.17	0.19	14.24	101.26
672/44X/04	403.61	71.44	12.47	3.81	0.42	-	3.38	1.20	0.08	0.10	8.87	101.77
672/44X/04	403.61	72.92	12.68	3.61	0.41	-	3.60	1.13	0.02	0.11	5.36	99.84
672/44X/04	403.61	73.05	12.44	3.07	0.42	-	4.25	0.85	-	0.02	5.79	99.89
672/44X/04	403.61	71.23	12.84	3.18	0.42	-	3.98	1.12	0.21	0.12	8.69	101.78
672/44X/04	403.61	73.72	12.19	3.19	0.43	-	3.18	1.02	-	0.02	1.45	95.20
672/44X/04	403.61	72.08	12.56	3.01	0.49	-	3.27	1.19	0.02	0.07	4.94	97.62
672/44X/04	403.61	71.24	12.49	3.05	0.48	-	4.03	1.05	0.03	0.06	8.07	100.51
672/44X/04	403.61	67.94	11.95	2.66	0.42	-	3.99	1.02	0.10	0.11	14.45	102.65
672/44X/04	403.61	68.22	11.41	1.64	0.42	-	2.87	2.57	0.21	0.13	11.29	98.74
672/44X/04	403.61	74.01	11.36	3.21	0.37	-	3.38	0.87	0.04	0.02	4.98	98.24
672/44X/04	403.61	70.42	12.12	2.68	0.27	-	3.98	1.00	0.05	-	10.18	100.69
672/44X/04	403.61	68.66	11.98	3.37	0.44	-	4.49	0.85	0.04	0.07	13.09	103.00
672/44X/04	403.61	71.23	11.92	2.86	0.44	-	4.04	1.09	0.04	0.19	9.04	100.86
672/44X/04	403.61	70.79	12.76	2.66	0.51	-	4.05	1.25	0.11	0.12	8.54	100.79
672/44X/04	403.61	68.78	11.85	2.76	0.42	-	3.74	1.08	0.18	0.39	9.14	98.35
672/44X/04	403.61	68.86	11.73	2.41	0.45	-	3.48	1.29	0.14	0.08	12.03	100.47
672/44X/04	403.61	67.12	11.89	3.08	0.42	-	4.06	0.94	0.13	0.12	12.49	100.26
672/45X/01	408.72	68.84	11.60	2.53	0.41	-	4.78	0.93	0.04	0.12	12.10	101.34
672/45X/01	408.72	68.22	12.07	3.50	0.37	-	4.34	0.80	0.01	0.07	11.92	101.29
672/45X/01	408.72	65.91	12.15	3.06	0.42	-	4.61	0.95	-	0.06	15.29	102.44
672/45X/01	408.72	65.85	11.51	3.50	0.35	-	4.30	0.89	-	0.04	15.50	101.94
672/45X/01	408.72	66.22	11.83	2.75	0.44	-	4.36	1.09	-	0.05	14.20	100.94
672/45X/01	408.72	62.14	10.82	2.82	0.24	-	4.38	0.88	0.01	0.14	16.05	97.48
672/45X/01	408.72	68.16	11.90	2.69	0.39	-	4.11	1.13	-	0.13	9.54	98.05
672/45X/01	408.72	67.31	11.75	2.62	0.37	-	5.08	1.01	0.05	0.14	9.99	98.33
672/45X/01	408.72	66.73	11.64	2.80	0.33	-	4.44	0.92	0.06	0.05	14.82	101.79
672/45X/01	408.72	66.85	11.83	2.16	0.42	-	4.53	0.98	0.10	0.10	13.88	100.85
672/45X/01	408.72	67.98	11.86	2.14	0.36	-	4.56	0.95	0.10	0.08	12.89	100.91
672/45X/01	408.72	66.46	11.59	3.31	0.30	-	4.28	0.72	0.05	-	14.34	101.05
672/45X/01	408.72	65.66	11.39	2.12	0.38	-	3.61	1.39	0.14	0.21	12.89	97.79
672/45X/01	408.72	64.50	11.24	3.09	0.34	-	4.54	0.96	0.14	0.19	13.95	98.95
672/45X/01	408.72	67.42	11.88	2.25	0.36	-	3.44	1.40	0.03	0.22	10.59	97.60
672/45X/01	408.72	66.59	12.09	3.01	0.56	-	4.77	0.82	-	0.09	13.18	101.11
672/45X/01	408.72	66.13	11.60	2.01	0.36	-	3.67	1.84	0.09	0.03	14.15	99.88
672/45X/01	408.72	68.52	12.30	2.88	0.47	-	3.09	1.54	0.11	0.10	8.51	97.51
672/45X/01	408.72	65.15	11.63	2.01	0.51	-	3.71	1.19	0.12	0.44	9.71	94.47
672/45X/01	408.72	66.79	11.85	2.52	0.45	-	4.96	0.71	0.07	0.12	13.21	100.68
672/45X/01	408.72	68.50	11.87	2.69	0.33	-	4.56	0.71	0.13	-	11.67	100.46
672/45X/01	408.72	69.76	12.37	2.03	0.36	-	4.91	1.00	-	0.06	9.92	100.40
672/45X/01	408.72	67.20	11.44	2.10	0.32	-	3.86	1.30	0.11	-	13.08	99.41
672/45X/01	408.72	72.04	12.14	2.48	0.32	-	4.42	0.81	0.09	0.07	3.46	95.83
672/45X/01	408.72	68.84	11.78	3.06	0.27	-	5.02	0.75	0.04	0.07	10.59	100.42
672/45X/01	408.72	68.19	12.08	2.89	0.48	-	4.65	0.84	0.07	0.10	11.16	100.46
672/45X/01	408.72	66.67	12.38	3.19	0.30	-	3.41	0.93	-	-	14.03	100.91
672/45X/01	408.72	66.28	11.74	3.01	0.40	-	3.99	0.80	0.05	0.09	14.92	101.28
672/45X/01	408.72	67.16	11.68	3.00	0.41	-	3.74	0.76	0.03	0.05	15.37	102.20
672/46X/CC	419.97	67.01	11.47	1.70	0.41	-	3.46	2.19	0.02	0.18	12.57	99.01
672/46X/CC	419.97	67.63	12.00	2.98	0.38	-	4.72	1.33	-	0.09	15.70	104.82
672/46X/CC	419.97	69.32	12.32	2.31	0.41	-	4.73	1.07	0.01	0.02	11.64	101.81
672/46X/CC	419.97	67.85	11.65	1.63	0.43	-	3.38	2.22	-	0.06	14.27	101.48
672/46X/CC	419.97	70.59	12.39	2.31	0.45	-	4.17	1.57	0.04	0.22	8.46	100.20
672/46X/CC	419.97	70.18	11.96	2.09	0.34	-	3.55	2.51	0.08	0.09	9.29	100.09
672/46X/CC	419.97	66.93	11.88	0.97	0.45	-	2.42	3.34	0.21	0.08	9.14	95.42
672/46X/CC	419.97	67.92	11.35	1.70	0.32	-	3.21	1.92	0.04	0.17	8.98	95.61
672/46X/CC	419.97	66.27	12.33	2.57	0.42	-	3.84	1.46	0.03	0.08	15.87	102.87
672/48X/01	437.30	68.89	12.03	2.28	0.35	-	3.72	2.28	-	0.08	9.19	98.81
672/48X/01	437.30	70.16	12.21	1.91	0.38	-	3.49	1.90	0.09	0.08	7.98	98.21

# Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
672/48X/01	437.30	70.83	12.24	2.31	0.39	-	3.73	1.44	-	0.04	9.17	100.17
672/48X/01	437.30	70.46	12.41	2.02	0.37	-	3.69	1.77	0.05	0.05	9.42	100.26
672/48X/01	437.30	70.39	12.66	2.12	0.50	-	3.08	2.37	-	0.17	7.13	98.42
672/48X/01	437.30	68.07	12.32	2.99	0.43	-	3.72	1.34	0.02	0.14	11.19	100.23
672/48X/01	437.30	71.30	12.58	3.10	0.44	-	3.90	1.04	-	0.01	8.00	100.36
672/48X/01	437.30	70.40	13.45	2.98	0.43	-	4.19	1.10	0.04	0.08	8.32	100.98
672/48X/01	437.30	72.57	12.38	2.75	0.49	-	3.81	0.94	0.01	-	5.07	98.01
672/48X/01	437.30	72.33	12.66	2.43	0.42	-	3.97	1.13	0.12	-	4.96	98.01
672/48X/01	437.30	70.67	11.50	2.00	0.40	-	3.32	1.87	0.13	0.16	5.43	95.47
672/48X/01	437.30	70.42	12.69	0.91	0.50	-	2.82	3.36	0.03	0.10	8.89	99.71
672/48X/01	437.30	69.07	10.44	1.78	0.30	-	2.56	1.68	-	0.08	11.55	97.46
672/48X/01	437.30	69.55	11.74	2.09	0.47	-	3.41	1.63	-	0.03	10.62	99.55
672/48X/01	437.30	72.52	11.05	2.02	0.43	-	3.33	1.38	0.04	0.03	7.26	98.06
672/48X/01	437.30	72.37	12.50	2.95	0.48	-	3.95	0.91	0.05	0.01	5.49	98.72
672/48X/01	437.30	70.44	12.13	2.50	0.49	-	3.38	1.52	-	0.10	9.46	100.01
672/49X/01	447.45	63.82	11.35	1.32	0.38	-	4.69	1.56	0.02	0.16	14.52	97.82
672/49X/01	447.45	67.52	11.70	1.39	0.38	-	4.35	1.47	0.01	0.09	12.96	99.86
672/49X/01	447.45	66.63	11.76	1.81	0.43	-	5.53	1.03	0.03	0.22	12.52	99.95
672/49X/01	447.45	66.68	11.70	1.71	0.46	-	5.47	0.94	-	0.18	13.67	100.81
672/49X/01	447.45	67.07	11.86	1.75	0.39	-	5.87	1.06	0.15	0.25	12.47	100.87
672/49X/01	447.45	66.63	11.86	1.45	0.44	-	5.11	1.08	0.09	0.16	15.31	102.13
672/49X/01	447.45	66.70	11.61	1.63	0.45	-	5.29	0.99	-	0.16	13.89	100.71
672/49X/01	447.45	69.36	12.09	1.46	0.41	-	4.98	1.19	-	0.07	7.95	97.53
672/49X/01	447.45	66.21	11.53	1.40	0.49	-	4.68	1.23	0.11	0.12	11.72	97.50
672/49X/01	447.45	69.42	12.07	1.78	0.38	-	5.47	0.90	-	0.11	8.54	98.66
672/49X/01	447.45	69.08	11.87	1.59	0.42	-	5.26	0.92	0.07	0.09	10.89	100.18
672/49X/01	447.45	70.11	11.92	1.47	0.54	-	5.41	0.85	0.04	0.27	8.04	98.64
672/49X/01	447.45	67.90	11.61	1.51	0.26	-	5.29	0.98	-	0.24	11.91	99.69
672/49X/01	447.45	68.83	11.71	1.46	0.47	-	4.78	1.20	0.01	0.14	9.27	97.89
672/49X/01	447.45	70.07	12.01	1.91	0.37	-	5.42	0.95	0.12	0.20	5.30	96.35
672/49X/01	447.45	67.99	11.89	1.59	0.47	-	5.16	0.95	-	0.35	11.03	99.43
672/49X/01	447.45	68.69	11.94	2.00	0.32	-	5.89	1.04	-	0.11	8.79	98.77
672/49X/01	447.45	69.40	11.92	1.50	0.49	-	5.35	0.84	0.04	0.26	9.03	98.82
672/49X/05	452.50	72.12	12.43	2.59	0.42	-	3.61	1.19	-	0.03	8.70	101.08
672/49X/05	452.50	67.95	11.75	2.79	0.41	-	3.45	1.33	0.07	0.11	10.57	98.42
672/49X/05	452.50	70.10	11.86	2.25	0.47	-	3.19	1.63	0.08	0.45	8.68	98.71
672/49X/05	452.50	69.17	11.37	1.95	0.50	-	3.53	1.33	0.07	0.28	11.38	99.58
672/49X/05	452.50	72.33	12.37	2.28	0.42	-	3.68	1.33	0.04	0.08	6.86	99.39
672/49X/05	452.50	66.82	11.48	2.57	0.35	-	3.42	1.06	0.10	0.03	15.74	101.57
672/49X/05	452.50	67.42	11.93	2.53	0.44	-	3.44	1.25	0.01	0.17	13.67	100.84
672/49X/05	452.50	68.60	11.27	2.17	0.43	-	3.30	1.23	0.05	0.29	13.30	100.63
672/49X/05	452.50	68.83	11.72	2.48	0.41	-	3.64	0.99	-	0.12	13.83	102.02
672/51X/01	466.05	66.29	11.76	1.21	0.43	-	4.24	1.67	0.06	0.11	14.87	100.65
672/51X/01	466.05	64.66	11.46	1.74	0.41	-	5.28	1.09	0.09	0.11	17.75	102.60
672/51X/01	466.05	66.61	11.49	1.70	0.25	-	4.98	0.92	0.05	0.03	15.78	101.81
672/51X/01	466.05	59.74	11.08	1.34	0.27	-	4.20	1.50	0.03	0.05	18.74	96.94
672/51X/01	466.05	64.14	11.13	1.94	0.32	-	4.84	1.04	-	0.09	17.94	101.44
672/51X/01	466.05	64.47	11.14	1.61	0.42	-	4.65	0.95	0.01	0.34	16.91	100.50
672/51X/01	466.05	66.08	11.78	1.28	0.48	-	4.10	2.20	0.03	0.16	13.40	99.51
672/51X/01	466.05	66.86	11.27	1.47	0.38	-	4.81	1.37	0.03	-	16.85	103.03
672/51X/01	466.05	67.61	11.85	1.56	0.37	-	5.42	1.10	-	0.11	12.87	100.90
672/51X/01	466.05	66.32	11.73	1.31	0.44	-	5.04	1.36	0.09	0.23	14.99	101.52
672/51X/01	466.05	67.64	11.72	1.48	0.32	-	4.70	1.61	0.06	0.19	13.29	101.01
672/51X/01	466.05	66.69	11.52	1.51	0.48	-	5.74	0.95	0.05	-	16.53	103.48
672/51X/01	466.05	66.53	11.66	1.78	0.26	-	5.64	1.03	-	0.14	15.07	102.11
672/51X/01	466.05	66.40	11.50	1.66	0.36	-	4.94	1.37	-	0.03	13.79	100.06
672/51X/01	466.05	67.32	11.33	1.93	0.29	-	4.66	0.93	-	0.07	13.48	100.01
672/51X/01	466.05	67.70	11.66	1.28	0.31	-	3.78	2.12	0.16	0.12	12.91	100.04
672/51X/01	466.05	66.59	11.50	1.70	0.47	-	4.71	1.31	0.09	0.08	14.78	101.24

## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew. %

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
672/51X/01	466.05	70.36	12.14	2.00	0.40	-	4.75	1.17	-	-	6.04	96.87
672/51X/01	466.05	69.16	11.70	2.04	0.35	-	4.76	1.22	0.03	0.01	7.64	96.91
672/51X/01	466.05	67.16	11.73	1.59	0.49	-	4.22	1.17	0.06	0.02	12.92	99.37
672/51X/01	466.05	68.21	11.19	1.69	0.22	-	4.21	1.76	-	0.07	10.47	97.81
672/51X/01	466.05	66.49	12.14	1.70	0.48	-	5.04	1.32	0.01	-	13.59	100.78
672/51X/01	466.05	65.66	11.76	1.28	0.41	-	3.91	1.93	0.02	0.13	15.54	100.64
672/51X/01	466.05	69.58	10.52	1.02	0.40	-	2.85	2.45	-	0.34	9.70	96.85
672/51X/01	466.05	66.65	11.59	1.78	0.36	-	5.68	1.27	-	0.03	12.34	99.71
672/51X/01	466.05	67.26	11.76	1.72	0.41	-	5.12	1.10	0.09	0.05	12.96	100.47
672/51X/01	466.05	66.94	11.85	1.59	0.53	-	4.54	1.48	0.12	0.17	14.49	101.69
672/51X/01	466.05	67.95	11.65	1.64	0.26	-	4.37	1.63	0.04	0.03	12.29	99.86
672/51X/01	466.05	66.64	11.55	1.92	0.50	-	5.53	0.98	0.06	0.23	14.19	101.60
672/51X/01	466.05	67.10	11.91	1.28	0.38	-	3.78	2.26	0.17	0.28	12.08	99.24
672/51X/01	466.05	68.25	11.75	1.32	0.54	-	4.48	1.26	-	0.06	12.84	100.50
672/51X/01	466.05	67.73	11.77	1.87	0.41	-	5.14	0.98	-	0.01	12.64	100.55
672/51X/01	466.05	67.62	10.93	1.28	0.38	-	3.73	2.47	-	0.80	10.05	97.26
672/52X/01	475.05	67.41	11.28	2.42	0.36	-	2.82	1.23	0.13	0.28	13.09	99.02
672/52X/01	475.05	68.69	11.71	2.90	0.36	-	3.25	1.24	0.03	0.03	11.64	99.84
672/52X/01	475.05	62.91	10.89	3.22	0.27	-	2.89	1.13	-	0.07	15.03	96.40
672/52X/01	475.05	67.27	11.11	2.80	0.30	-	3.03	1.21	0.06	0.19	14.12	100.09
672/52X/01	475.05	70.00	11.81	2.75	0.36	-	3.14	0.99	0.05	0.22	13.13	102.46
672/52X/01	475.05	61.01	10.43	2.64	0.43	-	3.01	1.05	0.02	0.48	15.42	94.47
672/52X/01	475.05	62.81	11.28	2.53	0.40	-	3.12	1.19	0.10	0.11	13.61	95.15
672/52X/01	475.05	70.30	12.15	2.42	0.48	-	2.87	1.49	-	0.25	8.58	98.53
672/52X/01	475.05	71.67	11.92	2.64	0.36	-	3.17	1.19	0.01	0.27	7.75	98.97
672/52X/01	475.05	71.50	12.20	2.61	0.39	-	3.20	1.32	0.03	0.11	7.16	98.51
672/53X/06	492.10	67.09	11.36	1.98	0.36	-	2.43	2.49	-	0.18	13.69	99.57
672/53X/06	492.10	67.55	11.96	2.05	0.49	-	1.72	2.39	0.02	0.14	13.66	99.99
672/53X/06	492.10	67.26	11.45	1.00	0.45	-	0.49	3.89	0.18	0.29	11.15	96.16
672/53X/06	492.10	67.36	11.83	2.81	0.43	-	1.73	2.41	0.06	0.07	13.93	100.65
672/53X/06	492.10	67.38	11.48	2.35	0.41	-	2.44	1.97	0.04	0.27	15.25	101.58
672/53X/06	492.10	67.51	11.34	2.21	0.52	-	3.21	1.83	0.07	0.21	12.19	99.10
672/53X/06	492.10	67.16	11.54	2.09	0.29	-	2.65	2.05	-	0.08	13.66	99.52
672/53X/06	492.10	69.86	11.62	1.77	0.47	-	2.29	2.18	0.01	0.08	8.86	97.14

\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Fe tot.

## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
762/18H/05	163.53	71.14	12.85	1.83	0.29	-	5.96	0.85	-	0.10	8.99	102.00
762/18H/05	163.53	59.80	12.81	0.66	0.52	-	1.72	4.44	0.11	0.74	14.03	94.83
762/18H/05	163.53	60.17	12.57	1.02	0.47	-	4.27	2.47	-	0.42	13.37	94.75
762/18H/05	163.53	67.16	13.97	1.11	0.41	-	3.65	3.82	0.03	0.35	9.40	99.90
762/18H/05	163.53	69.11	13.54	1.22	0.47	-	3.96	2.78	0.01	0.52	8.16	99.78
762/18H/05	163.53	66.51	13.74	0.95	0.47	-	4.19	3.08	-	0.62	10.44	100.00
762/18H/05	163.53	64.11	12.78	0.75	0.48	-	3.38	3.13	0.12	0.48	13.33	98.57
762/18H/05	163.53	64.63	12.91	1.05	0.42	-	4.34	2.56	0.03	0.23	10.67	96.84
762/03X/02	181.94	67.12	11.84	1.18	0.27	0.35	2.06	2.98	0.47	0.18	11.95	98.42
762/03X/02	181.94	67.61	11.97	0.38	0.25	0.40	2.34	3.91	0.35	0.01	9.81	97.03
762/03X/02	181.94	58.89	10.52	0.45	0.21	0.37	2.06	3.16	0.40	0.07	15.81	91.95
762/07X/03	221.66	60.20	15.28	1.14	1.13	0.28	2.36	3.94	0.33	0.13	15.95	100.75
762/07X/03	221.66	69.02	11.86	1.91	0.30	-	3.23	2.25	0.43	0.06	12.68	101.73
762/07X/03	221.66	69.27	11.84	1.78	0.27	-	3.36	2.19	0.50	0.16	13.59	102.97
762/07X/03	221.66	65.33	11.00	1.23	0.36	-	2.97	2.23	0.89	0.15	12.15	96.30
762/07X/03	221.66	63.89	10.71	1.42	0.33	-	3.03	1.84	0.70	0.30	12.65	94.87
762/08X/04	232.00	64.49	9.74	0.96	0.32	-	2.20	2.09	0.49	0.08	12.80	93.18
762/08X/04	232.00	61.64	10.89	1.34	0.46	-	2.73	2.02	0.98	0.17	14.54	94.77
762/08X/04	232.00	61.76	10.65	1.57	0.31	-	2.68	2.12	0.80	0.11	14.03	94.03
762/08X/04	232.00	62.36	10.61	1.39	0.27	-	2.68	2.18	0.82	0.04	14.34	94.69
762/11X/01	256.46	70.01	11.20	1.44	0.39	-	3.07	2.22	0.23	0.57	10.93	100.05
762/11X/01	256.46	66.03	12.52	1.11	0.37	-	3.20	2.66	0.43	0.14	14.35	100.82
762/11X/01	256.46	61.55	10.94	1.41	0.25	-	3.36	2.19	0.29	0.23	14.30	94.53
762/11X/01	256.46	72.88	7.83	1.21	0.24	-	3.07	0.74	0.34	0.07	7.95	94.34
762/11X/01	256.46	66.40	12.35	1.59	0.31	-	4.57	1.78	0.38	0.23	14.01	101.62
762/11X/01	256.46	64.02	11.56	2.10	0.35	-	5.21	1.44	0.31	0.33	12.75	98.07
762/11X/01	256.46	73.65	10.62	1.65	0.37	-	3.41	1.73	0.49	0.25	8.48	100.65
762/11X/01	256.46	68.63	12.33	1.64	0.75	-	3.50	2.41	0.55	0.34	7.89	98.04
762/11X/01	256.46	65.97	12.71	1.43	0.41	-	3.30	2.44	0.64	0.36	13.23	100.49
762/12X/04	270.77	63.53	12.06	1.15	0.29	-	3.51	2.66	0.52	0.10	14.20	98.02
762/12X/04	270.77	66.73	12.69	1.85	0.34	-	4.75	2.04	0.30	0.24	12.48	101.42
762/12X/04	270.77	65.63	13.15	1.59	0.38	-	6.32	1.71	0.23	0.29	11.26	100.56
762/14X/01	284.48	56.62	11.12	1.49	0.30	-	5.36	0.98	0.36	0.47	13.15	89.85
762/15X/02	296.02	67.37	11.95	1.08	0.27	0.38	4.34	2.24	0.32	0.14	10.22	98.29
762/15X/02	296.02	67.29	11.88	0.83	0.29	0.32	3.86	2.62	0.43	0.23	9.91	97.65
762/18X/01	322.20	63.21	11.70	2.82	0.29	-	3.96	2.23	0.34	0.07	16.83	101.45
762/19X/03	335.00	65.75	12.21	1.23	0.28	0.43	4.39	1.68	0.35	0.12	18.79	105.23
762/19X/03	335.00	62.74	11.57	1.57	0.31	0.42	4.51	1.34	0.73	0.36	16.22	99.77
762/19X/03	335.00	66.42	12.01	1.86	0.26	0.40	6.14	0.60	0.09	0.12	14.33	102.25
762/19X/03	335.00	65.51	12.10	1.96	0.32	0.47	4.91	1.61	0.66	0.25	12.83	100.63
762/19X/03	335.00	65.30	11.92	1.74	0.33	0.36	4.74	1.42	0.73	0.22	16.11	102.85
762/19X/03	335.00	64.68	11.42	2.32	0.28	0.40	5.05	1.11	0.60	0.16	11.37	97.38
762/19X/03	335.00	67.95	12.03	2.45	0.26	0.39	5.47	0.77	0.31	0.11	9.52	99.27
762/19X/03	335.00	66.80	12.02	2.34	0.27	0.37	5.51	0.97	0.24	0.01	15.29	103.82
762/19X/03	335.00	66.06	12.06	2.21	0.28	0.34	5.59	0.98	0.40	0.13	15.32	103.36
762/19X/03	335.00	66.69	12.13	1.93	0.28	0.45	5.55	1.26	0.49	0.05	13.42	102.25
762/19X/03	335.00	65.06	11.97	2.30	0.29	0.39	6.10	0.59	0.08	0.04	18.90	105.72
762/19X/03	335.00	62.54	11.89	2.02	0.34	0.37	5.12	1.70	0.69	0.40	16.45	101.52
762/19X/03	335.00	66.04	11.86	2.01	0.26	0.41	5.61	1.14	0.26	0.06	16.88	104.54
762/20X/02	343.59	57.00	10.17	1.40	0.43	-	4.49	0.92	0.87	0.96	16.16	92.40
762/20X/02	343.59	63.12	11.41	2.13	0.27	-	4.72	1.59	0.57	0.10	14.16	98.07

## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
762/21X/02	352.60	64.73	10.35	1.19	0.30	-	3.91	1.33	0.31	0.09	15.22	97.43
762/21X/02	352.60	62.18	10.32	1.15	0.27	-	3.16	2.09	0.60	0.15	11.95	91.87
762/21X/02	352.60	63.19	8.60	1.05	0.35	-	2.51	1.80	0.40	0.67	16.87	95.42
762/21X/02	352.60	61.33	10.66	1.42	0.29	-	3.56	1.53	0.37	0.28	13.04	92.49
762/21X/02	352.60	70.10	12.59	1.59	0.31	-	4.53	1.73	0.27	0.08	11.78	102.99
762/21X/02	352.60	66.45	10.24	1.47	0.23	-	4.03	1.36	0.39	0.10	12.50	96.76
762/21X/02	352.60	66.55	12.01	1.55	0.26	-	4.00	2.13	0.38	0.14	16.30	103.32
762/22X/04	365.10	66.33	11.22	2.68	0.32	-	5.72	0.36	0.01	-	14.23	100.87
762/22X/04	365.10	61.34	11.27	1.85	0.31	-	3.23	2.44	0.88	0.01	10.49	91.82
762/22X/04	365.10	61.93	11.37	1.50	0.37	-	4.06	2.28	0.91	0.22	15.01	97.66
762/22X/04	365.10	58.76	10.24	2.12	0.37	-	3.98	0.93	0.45	0.45	13.49	90.78
762/23X/02	371.90	65.88	11.64	0.73	0.30	0.41	4.30	2.72	0.44	0.16	14.58	101.16
762/23X/02	371.90	64.42	11.56	1.06	0.24	0.43	4.76	1.28	0.15	0.04	14.50	98.45
762/23X/02	371.90	64.59	11.30	0.72	0.31	0.38	3.11	2.32	0.65	0.21	12.52	96.08
762/23X/02	371.90	64.39	11.74	0.56	0.24	0.40	3.33	2.82	0.28	0.05	17.17	100.98
762/23X/02	371.90	65.64	11.70	1.03	0.23	0.40	5.70	1.17	0.18	0.05	13.12	99.23
762/23X/02	371.90	60.17	10.64	0.86	0.29	0.45	4.66	1.38	0.17	0.18	17.64	96.47
762/23X/02	371.90	62.09	11.04	0.56	0.27	0.38	2.66	3.93	0.26	0.18	14.99	96.36
762/24X/01	379.31	67.90	12.03	2.27	0.30	-	4.63	1.64	0.09	0.08	11.32	100.26
762/24X/01	379.31	68.01	12.00	2.30	0.23	-	5.01	1.39	-	0.23	11.36	100.52
762/24X/01	379.31	67.78	11.49	1.70	0.23	-	4.04	1.77	0.18	0.08	8.71	95.98
762/24X/01	379.31	69.26	11.88	1.89	0.29	-	4.62	1.09	-	0.11	9.53	98.67
762/24X/01	379.31	66.66	11.91	1.85	0.29	-	4.68	1.35	0.06	0.03	11.16	98.00
762/24X/01	379.31	68.00	12.04	2.47	0.33	-	5.35	0.53	0.06	0.18	9.99	98.95
762/24X/01	379.31	64.92	11.67	2.41	0.30	-	4.80	0.84	0.15	0.12	11.62	96.85
762/24X/01	379.31	68.53	11.62	2.54	0.31	-	5.53	0.23	0.12	0.10	10.70	99.68
762/24X/01	379.31	67.64	12.25	2.63	0.29	-	5.40	0.33	-	0.02	10.95	99.51
762/24X/01	379.31	66.88	12.02	1.94	0.30	-	4.41	1.56	0.17	0.05	10.47	97.81
762/24X/01	379.31	67.30	11.68	1.76	0.30	-	4.33	1.47	0.18	0.29	9.86	97.16
762/24X/01	379.31	66.65	11.68	2.26	0.25	-	5.03	1.20	0.07	0.12	8.64	95.90
762/24X/01	379.31	68.98	12.38	2.66	0.22	-	5.78	0.24	-	-	6.54	96.80
762/24X/01	379.31	68.64	11.68	2.57	0.30	-	5.91	0.30	-	0.05	8.93	98.39
762/24X/01	379.31	68.35	12.47	2.34	0.37	-	4.81	1.04	0.12	0.20	9.69	99.39
762/24X/01	379.31	68.58	12.28	2.82	0.30	-	5.10	0.78	-	0.15	7.62	97.63
762/24X/01	379.31	68.56	12.12	1.43	0.31	-	3.64	2.63	0.19	0.16	9.02	98.07
762/24X/01	379.31	68.89	12.12	3.31	0.28	-	5.99	0.27	-	0.06	7.05	97.97
762/24X/01	379.31	71.51	12.30	2.69	0.30	-	5.29	0.19	0.06	0.09	5.81	98.24
762/24X/01	379.31	68.14	11.69	2.67	0.34	-	6.39	0.26	0.06	0.07	9.86	99.48
762/24X/01	379.31	68.67	11.74	1.97	0.30	-	5.89	0.58	0.04	0.14	9.91	99.24
762/24X/01	379.31	69.96	11.87	2.18	0.30	-	5.84	0.23	0.13	0.03	7.02	97.55
762/24X/01	379.31	67.82	11.99	2.44	0.25	-	6.23	0.20	-	0.07	9.76	98.75
762/24X/01	379.31	69.90	11.77	1.99	0.35	-	6.24	0.31	-	0.13	9.39	100.08
762/24X/01	379.31	67.83	11.69	2.11	0.29	-	4.24	1.51	0.19	0.23	12.11	100.19
762/24X/01	379.31	66.82	11.61	2.18	0.25	-	4.50	1.26	0.08	0.34	9.86	96.90
762/24X/01	379.31	68.99	11.88	2.40	0.29	-	5.29	0.35	0.16	0.31	8.27	97.93
762/24X/01	379.31	68.03	11.95	2.09	0.32	-	5.09	1.24	0.15	0.15	9.41	98.41
762/24X/01	379.31	66.82	12.27	2.47	0.35	-	6.18	0.23	0.03	-	10.51	98.85
762/24X/01	379.31	67.16	11.85	2.41	0.29	-	6.02	0.28	-	0.10	12.04	100.15
762/24X/01	379.31	67.23	11.62	2.59	0.24	-	6.31	0.23	0.07	0.09	12.73	101.11
762/24X/01	379.31	66.92	12.07	2.35	0.30	-	6.40	0.30	0.02	0.09	12.18	100.62
762/24X/01	379.31	67.55	11.65	1.70	0.31	-	5.08	1.40	0.10	0.20	10.28	98.29
762/24X/01	379.31	67.66	12.14	1.72	0.34	-	4.52	1.84	0.05	0.27	11.09	99.63
762/24X/01	379.31	68.70	12.24	3.82	0.34	-	4.24	0.26	-	0.17	6.43	96.19
762/24X/01	379.31	68.04	12.07	3.16	0.32	-	4.45	0.23	-	0.12	10.04	98.44
762/24X/01	379.31	69.12	11.63	3.89	0.30	-	4.55	0.23	0.02	0.09	7.10	96.93
762/24X/01	379.31	64.31	11.61	1.76	0.32	-	4.26	1.92	0.28	0.37	10.68	95.51
762/24X/01	379.31	68.06	11.76	2.42	0.19	-	4.79	0.75	0.03	0.08	10.36	98.45
762/24X/01	379.31	69.41	12.32	2.63	0.29	-	5.33	0.17	0.09	0.05	9.00	99.29

# Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
762/24X/01	379.31	69.88	12.06	2.47	0.32	-	5.44	0.39	0.07	0.27	7.41	98.30
762/24X/01	379.31	67.95	12.14	2.40	0.29	-	4.45	1.53	0.24	0.15	11.34	100.49
762/24X/01	379.31	66.72	11.83	2.56	0.33	-	4.93	0.58	0.08	0.12	11.05	98.21
762/24X/01	379.31	68.62	11.86	2.42	0.30	-	4.89	0.68	0.04	0.14	10.94	99.89
762/24X/01	379.31	68.89	11.91	2.05	0.34	-	4.95	0.93	0.07	0.11	9.70	98.95
762/24X/01	379.31	67.24	12.22	3.41	0.35	-	5.31	0.51	0.06	0.08	10.24	99.42
762/24X/01	379.31	67.41	11.62	2.66	0.29	-	4.56	1.11	0.17	0.07	10.06	97.94
762/24X/01	379.31	70.39	12.46	3.07	0.32	-	5.21	0.23	-	0.10	6.66	98.44
762/24X/01	379.31	69.73	12.06	1.22	0.37	-	4.00	2.32	0.25	0.20	8.31	98.44
762/25X/05	394.80	66.90	12.12	2.49	0.36	-	5.41	0.37	0.12	0.01	16.13	103.91
762/25X/05	394.80	67.32	12.08	1.73	0.24	-	4.92	2.07	0.04	0.05	13.86	102.30
762/25X/05	394.80	66.19	12.18	2.18	0.37	-	5.40	0.39	0.06	0.02	14.01	100.80
762/26X/05	404.45	64.51	11.65	2.31	0.45	-	5.36	0.95	0.12	0.16	15.59	101.11
762/26X/05	404.45	65.08	11.51	2.38	0.50	-	5.52	0.88	0.10	0.09	14.48	100.53
762/26X/05	404.45	65.73	11.41	2.21	0.25	-	4.29	2.14	0.01	0.03	13.26	99.34
762/26X/05	404.45	63.81	11.09	2.85	0.36	-	3.25	1.37	0.52	0.11	14.68	98.04
762/26X/05	404.45	66.48	11.76	2.07	0.28	-	4.44	1.02	0.27	-	13.20	99.52
762/26X/05	404.45	66.97	11.51	3.75	0.24	-	2.77	1.10	0.04	0.08	5.15	91.59
762/26X/05	404.45	68.04	11.81	2.67	0.28	-	4.43	1.76	0.35	0.06	6.99	96.38
762/26X/05	404.45	65.60	11.10	2.64	0.34	-	4.26	1.39	0.40	0.13	13.68	99.54
762/26X/05	404.45	66.86	12.03	2.58	0.32	-	5.32	0.67	0.14	0.08	9.17	97.17
762/26X/05	404.45	61.40	11.23	2.22	0.32	-	4.62	1.51	0.22	0.12	17.32	98.96
762/26X/05	404.45	67.15	11.49	2.35	0.24	-	6.51	0.48	-	-	12.01	100.22
762/26X/05	404.45	66.83	11.45	2.21	0.17	-	6.07	0.46	0.07	0.04	14.08	101.37
762/26X/05	404.45	63.15	11.35	1.84	0.26	-	5.24	1.00	0.22	0.06	14.92	98.02
762/26X/05	404.45	65.15	11.59	2.02	0.29	-	5.60	0.82	0.22	0.03	15.31	101.04
762/26X/05	404.45	62.12	11.19	1.73	0.30	-	5.28	1.19	0.33	0.01	12.64	94.79
762/26X/05	404.45	65.99	11.15	2.09	0.38	-	4.90	0.63	0.19	0.10	16.33	101.76
762/26X/05	404.45	66.99	11.88	2.32	0.26	-	5.78	0.70	0.12	0.06	9.56	97.66
762/26X/05	404.45	63.90	11.12	2.03	0.21	-	5.09	0.77	0.32	0.01	8.78	92.24
762/26X/05	404.45	63.05	11.63	2.43	0.29	-	5.94	0.58	0.15	-	15.83	99.89
762/26X/05	404.45	60.37	11.78	2.51	0.30	-	4.73	1.28	0.35	0.04	15.19	96.53
762/28X/01	412.31	72.32	13.37	3.99	0.33	-	3.28	0.62	0.10	-	6.16	100.17
762/29X/01	422.78	70.79	11.32	2.97	0.22	-	4.06	0.61	0.05	0.03	7.80	97.85
762/29X/01	422.78	71.71	11.57	1.39	0.28	-	3.78	1.85	0.06	0.04	6.14	96.82
762/29X/01	422.78	71.67	11.79	2.56	0.32	-	5.10	0.40	0.01	0.06	4.79	96.70
762/29X/01	422.78	70.50	11.61	2.24	0.28	-	4.72	1.17	-	0.05	7.35	97.93
762/29X/01	422.78	69.76	12.05	2.00	0.30	-	4.88	0.93	0.05	-	5.89	95.87
762/29X/01	422.78	68.52	10.95	2.25	0.26	-	5.01	0.36	0.04	-	7.21	94.60
762/29X/01	422.78	69.77	12.38	1.86	0.31	-	4.37	1.39	0.30	0.01	7.59	97.98
762/29X/01	422.78	71.15	11.84	1.97	0.30	-	4.44	1.31	0.09	0.03	8.71	99.83
762/29X/01	422.78	76.35	9.32	0.88	0.19	-	2.84	2.12	0.12	0.16	6.13	98.12
762/29X/01	422.78	72.09	11.24	1.82	0.26	-	4.34	1.48	0.05	0.48	6.21	97.97
762/29X/01	422.78	71.50	10.56	1.59	0.24	-	3.90	1.70	0.06	0.34	7.45	97.35
762/29X/01	422.78	69.89	11.27	1.91	0.23	-	4.15	1.62	0.12	0.03	7.44	96.66
762/29X/01	422.78	70.29	11.46	1.88	0.31	-	4.30	1.36	0.01	0.05	9.41	99.06
762/29X/01	422.78	71.16	11.80	1.79	0.29	-	3.73	2.02	0.10	-	6.42	97.30
762/29X/01	422.78	71.15	11.75	1.47	0.38	-	3.26	2.11	0.09	0.19	6.12	96.53
762/29X/01	422.78	68.83	11.83	1.83	0.30	-	4.54	1.48	0.08	0.02	7.51	96.42
762/29X/01	422.78	69.73	11.83	1.90	0.27	-	4.40	1.42	0.04	0.08	5.92	95.59
762/29X/01	422.78	70.12	11.97	2.12	0.23	-	4.72	1.28	0.07	0.02	5.26	95.79
762/29X/01	422.78	70.03	11.74	2.15	0.17	-	5.19	0.88	0.05	-	7.21	97.42
762/29X/01	422.78	68.79	11.58	1.99	0.28	-	4.24	1.49	0.04	0.07	7.80	96.29
762/29X/01	422.78	69.48	11.48	1.34	0.29	-	3.34	2.26	0.12	0.06	10.55	98.91
762/29X/01	422.78	71.42	12.73	2.90	0.32	-	4.77	0.57	0.09	0.02	9.68	102.49
762/29X/01	422.78	72.42	11.85	2.09	0.26	-	3.67	2.12	0.14	0.05	10.12	102.72
762/29X/01	422.78	69.17	12.59	1.93	0.34	-	4.96	1.18	-	0.04	10.36	100.58
762/29X/01	422.78	66.48	11.83	1.51	0.35	-	3.23	2.25	0.09	0.05	13.28	99.08



## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
762/29X/01	422.78	69.17	12.01	1.53	0.31	-	4.58	2.52	0.04	0.05	13.38	103.59
762/29X/01	422.78	71.11	11.44	1.65	0.16	-	3.62	2.86	0.02	0.01	7.87	98.75
762/29X/01	422.78	71.66	12.81	2.21	0.27	-	4.08	1.98	0.03	0.05	7.36	100.45
762/29X/01	422.78	69.33	12.69	2.83	0.30	-	4.90	1.76	-	-	8.68	100.48
762/30X/01	431.90	67.48	11.85	2.07	0.73	-	1.75	1.72	0.50	0.12	9.98	96.19
762/31X/03	444.10	65.76	11.13	1.93	0.28	-	4.10	1.63	0.17	-	13.33	98.33
762/31X/03	444.10	66.18	11.36	2.30	0.32	-	3.60	1.75	0.39	-	15.19	101.09
762/31X/03	444.10	60.75	11.49	2.54	0.33	-	4.94	1.16	0.10	0.02	15.16	96.50
762/31X/03	444.10	66.66	12.10	1.75	0.26	-	4.37	1.64	0.12	-	16.34	103.24
762/31X/03	444.10	66.16	11.49	2.24	0.26	-	5.23	1.49	0.10	0.03	16.33	103.34
762/31X/03	444.10	65.44	10.93	1.26	0.36	-	3.36	1.74	0.39	0.07	15.12	98.68
762/31X/03	444.10	65.45	11.06	1.74	0.28	-	4.03	1.70	0.24	0.04	13.49	98.01
762/31X/03	444.10	61.83	10.78	1.97	0.29	-	3.83	1.95	0.28	0.08	15.66	96.67
762/31X/03	444.10	67.30	11.51	1.58	0.29	-	4.25	1.61	0.23	0.03	15.39	102.20
762/31X/03	444.10	66.96	11.94	1.81	0.29	-	4.50	1.57	0.05	0.04	16.20	103.36
762/32X/03	453.30	60.71	10.87	3.23	0.46	-	2.81	1.09	0.24	0.23	7.12	86.77
762/33X/02	462.32	75.40	9.34	1.52	0.21	-	3.07	1.27	0.32	0.04	8.69	99.86
762/33X/02	462.32	67.65	11.86	1.78	0.33	-	4.43	1.38	0.35	0.01	12.52	100.31
762/33X/02	462.32	67.18	11.77	2.68	0.28	-	5.59	0.63	0.06	-	9.73	97.92
762/33X/02	462.32	68.00	11.67	1.98	0.34	-	3.78	1.81	0.25	0.14	10.58	98.57
762/33X/02	462.32	67.39	11.94	1.91	0.38	-	3.79	1.45	0.14	0.06	11.33	98.38
762/33X/02	462.32	65.50	11.59	1.52	0.32	-	3.23	2.00	0.25	0.08	13.87	98.37
762/33X/02	462.32	68.07	12.09	2.05	0.30	-	4.98	1.01	0.16	0.08	11.03	99.76
762/33X/02	462.32	67.81	12.22	1.64	0.34	-	4.25	1.90	0.41	0.13	10.56	99.27
762/33X/02	462.32	68.52	12.21	1.83	0.26	-	4.31	1.79	0.12	0.10	9.20	98.33
762/33X/02	462.32	69.26	11.93	1.71	0.34	-	4.55	1.86	0.24	0.18	7.81	97.89
762/33X/02	462.32	67.80	11.73	1.81	0.30	-	4.16	1.64	0.01	0.03	10.67	98.14
762/33X/02	462.32	67.87	11.44	2.02	0.30	-	3.92	1.55	0.27	-	10.81	98.18
762/33X/02	462.32	67.47	11.76	1.95	0.29	-	4.14	1.35	0.08	-	9.80	96.83
762/33X/02	462.32	70.33	11.58	1.87	0.29	-	4.12	1.17	0.26	0.07	6.59	96.27
762/33X/02	462.32	70.29	11.77	1.83	0.23	-	4.08	1.80	0.23	0.03	5.85	96.12
762/33X/02	462.32	67.59	12.19	1.59	0.32	-	4.51	1.69	0.01	0.09	10.70	98.68
762/33X/02	462.32	67.15	12.14	1.83	0.31	-	4.96	1.54	0.11	0.18	9.40	97.63
762/33X/02	462.32	65.67	12.05	2.69	0.34	-	5.30	1.21	0.13	0.11	12.79	100.28
762/33X/02	462.32	66.78	12.27	2.20	0.33	-	5.08	1.09	0.12	0.11	10.33	98.31
762/33X/02	462.32	67.27	11.90	1.80	0.29	-	4.38	1.36	0.23	0.04	13.05	100.32
762/33X/02	462.32	66.74	11.52	1.65	0.30	-	3.94	2.02	0.26	0.01	11.61	98.06
762/33X/02	462.32	69.67	11.23	1.30	0.29	-	3.60	2.00	0.26	0.05	10.06	98.45
762/33X/02	462.32	69.13	11.34	1.52	0.24	-	3.96	2.03	0.09	0.04	11.49	99.84
762/33X/02	462.32	66.43	12.12	1.88	0.37	-	4.68	1.65	0.21	0.03	14.06	101.43
762/33X/02	462.32	64.68	11.80	1.63	0.29	-	4.04	1.67	0.29	0.02	14.75	99.18
762/33X/02	462.32	67.14	12.03	1.83	0.39	-	3.79	1.88	0.38	0.22	11.04	98.69
762/33X/02	462.32	67.57	11.91	2.47	0.32	-	5.01	1.09	0.09	0.03	10.25	98.74
762/33X/02	462.32	68.85	11.81	2.15	0.33	-	4.60	1.26	0.12	0.07	10.05	99.25
762/33X/02	462.32	69.77	11.96	1.73	0.33	-	4.60	1.38	0.27	0.18	8.34	98.56
762/33X/02	462.32	67.61	11.94	1.76	0.25	-	4.30	1.98	0.38	0.16	9.90	98.30
762/33X/02	462.32	69.70	11.82	1.61	0.26	-	4.46	1.61	0.07	-	8.40	97.93
762/33X/02	462.32	68.08	11.73	1.73	0.32	-	4.02	1.56	0.20	0.16	11.95	99.75
762/33X/02	462.32	66.74	11.67	1.55	0.38	-	4.19	1.74	0.13	0.11	13.05	99.56
762/33X/02	462.32	65.48	11.43	1.71	0.28	-	4.14	1.99	0.29	0.07	11.94	97.32
762/33X/02	462.32	66.11	11.92	1.83	0.31	-	4.58	1.51	0.28	0.01	12.19	98.73
762/33X/02	462.32	65.89	11.82	1.85	0.28	-	4.45	1.28	0.18	0.02	15.62	101.39
762/33X/02	462.32	65.14	11.45	2.34	0.31	-	6.10	0.58	0.09	0.14	16.61	102.76
762/33X/02	462.32	64.19	11.28	1.73	0.33	-	4.73	1.04	0.14	0.01	17.11	100.57
762/33X/02	462.32	64.74	11.64	1.86	0.33	-	4.75	1.48	0.32	0.11	15.73	100.96
762/34X/01	470.21	68.15	10.48	1.51	0.30	-	3.72	1.87	0.55	0.10	11.21	97.89
762/34X/01	470.21	66.52	10.38	1.20	0.33	-	3.02	1.95	0.56	0.13	9.33	93.40

# Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
762/34X/01	470.21	68.86	12.57	2.00	0.32	-	4.94	1.44	0.17	0.43	9.93	100.66
762/34X/01	470.21	67.85	12.35	3.02	0.26	-	4.47	0.37	0.06	-	14.16	102.55
762/34X/01	470.21	69.04	12.06	2.82	0.30	-	4.35	0.70	0.04	0.02	12.20	101.53
762/34X/01	470.21	69.83	12.10	2.36	0.31	-	4.46	1.09	0.11	0.07	9.43	99.76
762/34X/01	470.21	71.41	11.92	2.58	0.41	-	5.18	0.31	0.01	-	10.42	102.24
762/34X/01	470.21	68.16	12.47	3.01	0.41	-	4.56	0.44	-	0.13	13.54	102.72
762/34X/01	470.21	67.98	12.52	3.43	0.34	-	4.96	0.47	0.07	-	13.19	102.96
762/34X/01	470.21	67.07	11.82	3.41	0.34	-	5.02	0.43	0.03	0.06	9.87	98.04
762/34X/01	470.21	66.44	12.00	2.51	0.39	-	3.44	1.34	0.03	0.26	10.25	96.65
762/34X/01	470.21	67.09	12.26	2.53	0.24	-	4.53	0.84	0.13	0.04	12.89	100.54
762/34X/01	470.21	68.62	11.90	2.50	0.35	-	4.62	0.79	0.06	0.19	12.02	101.05
762/36X/01	488.16	66.67	12.49	3.05	0.37	-	4.92	0.86	0.11	0.05	11.92	100.46
762/36X/01	488.16	70.67	12.27	2.56	0.38	-	4.27	1.25	0.20	-	4.27	95.86
762/36X/01	488.16	63.64	12.07	2.49	0.40	-	4.45	1.67	0.03	-	9.17	93.92
762/36X/01	488.16	69.97	12.31	2.33	0.33	-	4.64	2.19	0.29	0.04	5.81	97.90
762/36X/01	488.16	67.67	12.21	3.37	0.32	-	4.92	0.60	0.14	-	10.93	100.16
762/37X/01	498.58	62.95	11.45	1.20	0.37	0.41	3.52	2.28	0.40	0.06	17.39	100.04
762/37X/01	498.58	66.64	11.99	1.78	0.34	0.51	5.84	1.38	-	-	12.24	100.73
762/37X/01	498.58	69.27	12.32	2.07	0.30	0.50	4.89	0.92	0.02	-	8.57	98.86
762/37X/01	498.58	68.89	11.79	1.45	0.29	0.42	4.65	1.47	0.26	0.04	8.49	97.74
762/37X/01	498.58	65.52	11.35	1.14	0.34	0.44	4.20	2.44	0.17	0.13	10.37	96.09
762/37X/01	498.58	67.85	12.44	1.69	0.34	0.55	5.53	1.13	0.08	0.04	9.80	99.46
762/37X/01	498.58	66.65	11.92	2.23	0.30	0.44	4.31	1.42	0.24	0.03	9.65	97.18
762/37X/01	498.58	68.15	11.73	2.29	0.23	0.42	5.15	0.67	0.08	0.03	9.76	98.51
762/37X/01	498.58	70.94	12.13	2.17	0.34	0.48	4.66	1.05	0.05	-	6.21	98.03
762/37X/01	498.58	67.03	11.86	1.90	0.34	0.50	4.25	1.72	0.14	0.03	7.60	95.35
762/37X/01	498.58	68.27	11.51	2.17	0.24	0.48	5.52	0.69	0.03	0.03	7.90	96.84
762/37X/01	498.58	66.05	11.00	2.02	0.26	0.35	3.07	2.24	0.35	0.06	9.63	95.04
762/37X/01	498.58	66.37	11.76	1.60	0.37	0.49	5.28	0.99	0.05	-	13.34	100.26
762/37X/01	498.58	66.29	11.39	1.83	0.32	0.42	3.88	1.65	0.24	-	14.31	100.35
762/37X/01	498.58	65.55	11.32	2.26	0.28	0.41	4.93	1.20	0.21	0.10	15.31	101.56
762/37X/01	498.58	67.82	11.73	1.95	0.33	0.46	3.46	1.46	0.29	0.05	8.05	95.61
762/37X/01	498.58	67.14	11.64	1.90	0.33	0.49	4.60	1.42	0.21	0.05	13.11	100.88
762/37X/01	498.58	66.25	11.64	2.14	0.26	0.41	4.14	1.40	0.27	-	14.05	100.56
762/37X/01	498.58	64.04	11.35	1.90	0.25	0.46	4.65	1.80	0.06	-	13.17	97.68
762/37X/01	498.58	65.44	12.09	2.77	0.29	0.56	4.84	0.87	-	0.05	13.26	100.19
762/38X/01	507.50	70.18	12.06	4.29	0.25	-	4.21	0.70	0.04	0.06	6.14	97.94
762/38X/01	507.50	66.75	11.90	2.96	0.37	-	4.69	0.84	0.23	0.09	10.10	97.94
762/38X/01	507.50	67.82	11.62	2.46	0.26	-	4.83	1.04	0.15	0.03	7.30	95.50
762/38X/01	507.50	69.99	12.06	3.33	0.30	-	4.19	0.76	0.22	0.02	6.64	97.51
762/38X/01	507.50	63.24	12.59	3.44	0.37	-	4.99	1.14	0.01	0.01	16.85	102.64
762/38X/01	507.50	68.46	12.76	3.25	0.36	-	5.15	0.95	0.01	0.04	7.98	98.96
762/38X/01	507.50	70.49	13.52	3.26	0.37	-	5.46	0.92	0.15	0.05	2.64	96.88
762/38X/01	507.50	67.66	12.01	4.21	0.34	-	3.40	0.72	-	0.04	8.29	96.67
762/38X/01	507.50	67.47	11.88	3.06	0.25	-	5.02	0.68	-	0.03	13.25	101.64
762/38X/01	507.50	65.84	12.92	3.06	0.51	-	5.28	0.75	0.09	0.11	13.15	101.73
762/38X/01	507.50	67.21	12.76	3.88	0.37	-	5.06	0.77	0.04	-	4.82	94.92
762/38X/01	507.50	71.91	12.64	3.26	0.36	-	4.98	0.89	-	-	2.05	96.09
762/38X/01	507.50	67.05	11.77	2.83	0.31	-	4.98	0.84	0.20	0.05	14.19	102.22
762/38X/01	507.50	68.59	11.98	2.99	0.36	-	5.25	0.52	0.01	-	11.69	101.39
762/38X/01	507.50	67.80	13.12	3.47	0.42	-	5.01	1.17	0.06	-	7.74	98.80
762/38X/01	507.50	67.05	12.08	3.22	0.30	-	4.98	0.64	0.04	-	12.64	100.95
762/38X/01	507.50	66.45	11.78	2.90	0.37	-	5.02	0.84	0.14	0.04	13.03	100.57
762/38X/01	507.50	65.26	12.01	3.28	0.33	-	5.06	0.63	0.13	-	10.85	97.55
762/38X/01	507.50	64.97	11.04	2.43	0.23	-	4.21	0.90	0.27	0.06	11.36	95.46
762/38X/01	507.50	66.53	11.58	3.26	0.22	-	5.16	0.45	0.09	0.12	13.91	101.31
762/38X/01	507.50	68.68	11.88	3.23	0.27	-	5.12	0.57	0.08	0.04	8.15	98.03
762/38X/01	507.50	70.79	12.25	3.60	0.25	-	4.68	0.58	0.04	0.07	2.85	95.12
762/38X/01	507.50	64.04	12.15	3.35	0.39	-	4.30	1.20	0.08	-	10.08	95.60

## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew. %

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
762/38X/01	507.50	64.77	11.92	3.44	0.35	-	4.63	0.94	0.17	0.11	11.47	97.80
762/38X/01	507.50	67.34	12.35	3.83	0.32	-	4.30	1.03	0.01	-	8.03	97.21
762/38X/01	507.50	69.12	12.02	3.37	0.29	-	4.95	0.65	0.02	0.04	7.74	98.20
762/38X/01	507.50	68.00	11.91	2.68	0.31	-	4.99	0.71	0.13	-	12.17	100.91
762/38X/01	507.50	66.40	12.28	3.02	0.36	-	5.00	0.82	0.04	0.08	13.15	101.15
762/39X/01	517.00	68.38	11.65	2.72	0.22	-	4.64	0.78	0.08	0.02	9.53	98.03
762/39X/01	517.00	71.92	12.77	2.57	0.31	-	4.90	0.75	0.06	0.01	5.32	98.61
762/39X/01	517.00	66.52	11.98	2.97	0.33	-	4.94	0.47	0.09	0.04	12.15	99.49
762/39X/01	517.00	69.97	12.22	2.94	0.33	-	5.50	0.34	-	0.03	10.86	102.18
762/39X/01	517.00	70.95	12.36	2.81	0.25	-	4.95	0.56	0.02	-	8.94	100.84
762/39X/01	517.00	70.36	12.31	2.46	0.31	-	4.91	0.55	0.04	-	11.11	102.05
762/39X/01	517.00	70.32	12.06	2.75	0.28	-	4.80	0.73	0.08	0.03	10.49	101.53
762/39X/01	517.00	69.23	12.04	2.71	0.28	-	4.78	0.58	0.08	0.01	10.93	100.65
762/39X/01	517.00	69.32	11.10	2.09	0.38	-	4.00	1.17	0.11	0.13	5.85	94.15
762/39X/01	517.00	63.78	12.02	2.58	0.35	-	4.76	0.38	0.07	-	12.55	96.48
762/39X/01	517.00	69.70	12.11	2.51	0.29	-	4.95	0.42	0.05	0.02	6.71	96.75
762/39X/01	517.00	71.34	12.52	3.03	0.26	-	4.64	0.48	0.14	-	8.45	100.85
762/39X/01	517.00	71.60	11.95	3.08	0.31	-	4.28	0.34	0.03	0.06	9.83	101.47
762/39X/01	517.00	71.76	12.51	2.74	0.37	-	4.91	0.40	-	-	8.33	101.02
762/39X/01	517.00	70.45	12.92	2.55	0.35	-	4.84	0.74	0.11	0.04	8.65	100.65
762/40X/02	528.88	65.30	11.19	3.38	0.32	-	4.69	0.31	-	0.17	10.96	96.31
762/40X/02	528.88	68.44	11.88	2.79	0.27	-	4.15	0.75	0.05	0.05	13.98	102.36
762/40X/02	528.88	67.50	11.58	3.19	0.25	-	4.66	0.68	0.13	-	14.72	102.71
762/40X/02	528.88	67.94	12.07	3.35	0.32	-	4.61	0.32	0.08	0.01	14.29	102.99
762/40X/02	528.88	65.21	10.73	2.95	0.35	-	3.67	0.37	0.02	0.15	10.93	94.37
762/40X/02	528.88	70.15	12.14	3.29	0.34	-	4.62	0.28	0.06	0.11	9.86	100.82
762/40X/02	528.88	64.93	11.03	2.73	0.30	-	3.94	0.91	0.07	0.09	10.55	94.56
762/40X/02	528.88	63.47	11.03	3.55	0.35	-	4.58	0.36	-	0.15	11.72	95.20
762/40X/02	528.88	67.71	12.00	3.97	0.30	-	4.80	0.28	0.08	0.08	13.54	102.77
762/40X/02	528.88	70.85	12.43	2.88	0.34	-	4.67	0.37	0.13	0.03	10.33	102.04
762/40X/02	528.88	69.05	12.94	3.38	0.35	-	5.08	0.31	0.11	0.02	9.93	101.18
762/40X/06	534.10	66.64	12.12	2.54	0.33	-	5.06	1.42	0.13	0.18	14.19	102.59
762/40X/06	534.10	63.09	10.99	1.74	0.38	-	3.50	2.03	0.33	0.23	14.56	96.86
762/40X/06	534.10	66.40	12.28	2.26	0.35	-	3.87	1.40	0.35	0.12	12.59	99.61
762/40X/06	534.10	61.59	11.73	2.07	0.37	-	5.31	0.48	0.02	0.08	16.70	98.36
762/40X/06	534.10	63.52	11.75	2.49	0.25	-	4.23	0.93	0.13	0.05	15.77	99.12
762/40X/06	534.10	65.97	11.61	2.68	0.31	-	5.42	0.43	0.06	-	12.44	98.92
762/40X/06	534.10	66.74	11.72	2.17	0.34	-	4.86	0.79	0.31	0.24	9.87	97.05
762/40X/06	534.10	66.46	12.06	2.40	0.34	-	4.91	0.50	0.19	0.10	11.34	98.30
762/40X/06	534.10	65.75	12.09	2.16	0.36	-	4.50	0.97	0.36	0.15	12.03	98.37
762/40X/06	534.10	64.57	10.83	2.48	0.35	-	4.36	0.86	0.33	0.12	9.77	93.67
762/40X/06	534.10	65.27	11.71	2.29	0.36	-	4.91	0.75	0.20	0.01	14.56	100.05
762/40X/06	534.10	66.60	12.01	2.64	0.28	-	4.14	0.69	0.17	-	13.64	100.16
762/40X/06	534.10	67.86	11.99	2.61	0.17	-	4.49	0.74	0.12	0.03	15.39	103.39
762/40X/06	534.10	66.44	12.51	2.53	0.31	-	5.41	0.62	0.06	0.07	14.65	102.60
762/40X/06	534.10	61.15	11.81	3.09	0.35	-	5.16	0.70	0.20	0.04	14.77	97.27
762/40X/06	534.10	67.26	12.37	2.95	0.31	-	3.63	0.96	0.16	0.08	14.54	102.26
762/40X/06	534.10	67.07	11.98	1.80	0.34	-	5.58	0.51	0.13	0.07	15.12	102.59
762/40X/06	534.10	67.64	12.09	1.62	0.23	-	4.87	1.33	0.05	0.08	16.52	104.42
762/40X/06	534.10	65.01	11.13	1.99	0.37	-	4.91	0.49	0.08	0.17	13.19	97.34
762/40X/06	534.10	67.77	12.09	2.89	0.31	-	4.74	0.59	0.17	-	13.30	101.86
762/40X/06	534.10	63.18	12.06	2.52	0.35	-	3.89	1.08	0.48	0.10	11.69	95.36
762/41X/05	541.60	65.13	11.51	2.65	0.29	-	5.39	0.42	0.27	-	13.94	99.59
762/41X/05	541.60	64.84	11.72	2.54	0.26	-	5.43	0.43	0.13	0.08	14.35	99.77
762/41X/05	541.60	66.69	11.84	4.03	0.28	-	3.93	0.37	0.07	0.02	14.82	102.04
762/42X/04	550.81	69.52	12.64	2.88	0.35	-	4.77	0.47	0.09	0.04	11.15	101.91
762/42X/04	550.81	67.52	12.06	2.96	0.31	-	4.64	1.21	0.01	0.13	13.26	102.10

## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
762/42X/04	550.81	64.69	11.26	3.01	0.33	-	4.46	0.49	0.06	0.12	10.08	94.48
762/42X/04	550.81	62.65	10.48	2.84	0.31	-	4.09	0.58	0.02	0.12	12.07	93.16
762/42X/04	550.81	68.51	11.72	3.31	0.25	-	4.75	0.38	-	0.06	14.03	103.03
762/42X/04	550.81	67.98	12.03	3.19	0.30	-	4.66	0.39	0.02	0.10	13.36	102.02
762/42X/04	550.81	68.27	11.58	2.97	0.33	-	4.78	0.44	0.04	0.03	13.45	101.88
762/42X/04	550.81	68.93	12.32	3.18	0.37	-	4.48	0.55	0.07	0.11	11.08	101.08
762/42X/04	550.81	66.42	11.50	2.81	0.30	-	4.23	0.31	0.02	-	12.44	98.02
762/42X/04	550.81	68.70	11.75	2.82	0.31	-	4.36	0.31	0.08	0.06	12.94	101.35
762/42X/04	550.81	67.24	12.09	2.86	0.32	-	4.50	1.39	0.01	0.04	12.35	100.80
762/42X/04	550.81	65.35	11.67	3.08	0.33	-	4.18	0.33	0.11	0.04	13.81	98.90
762/42X/04	550.81	68.08	11.68	3.22	0.35	-	4.99	0.43	0.08	0.14	13.49	102.48
762/42X/04	550.81	69.64	12.06	2.71	0.31	-	4.96	0.39	0.07	-	11.78	101.92
762/42X/04	550.81	64.81	10.70	1.78	0.29	-	3.52	1.89	0.08	0.17	11.38	94.62
762/42X/04	550.81	69.51	12.15	3.17	0.25	-	4.55	0.40	-	0.05	11.86	101.95
762/42X/04	550.81	67.10	11.62	3.19	0.36	-	4.53	0.71	-	0.05	12.28	99.85
762/42X/04	550.81	68.75	11.75	2.72	0.34	-	4.58	0.80	0.16	0.11	11.72	100.94
762/42X/04	550.81	69.58	11.92	2.79	0.34	-	4.44	0.41	-	0.10	10.75	100.32
762/42X/04	550.81	67.36	11.69	3.10	0.32	-	4.15	0.33	0.05	0.09	14.24	101.32
762/42X/04	550.81	69.91	11.92	3.38	0.31	-	4.52	0.30	0.07	0.11	11.07	101.58

\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Fe tot.

## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew. %

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
797/32X/05	298.95	68.03	11.65	3.21	0.52	-	2.95	0.54	1.02	0.04	13.82	101.79
797/32X/05	298.95	68.72	12.23	3.46	0.45	-	2.14	0.60	1.59	-	12.95	102.14
797/33X/04	307.40	65.05	12.31	2.95	0.49	0.30	4.67	1.00	0.71	0.21	9.90	97.58
797/33X/04	307.40	62.05	11.66	2.39	0.35	0.27	3.21	1.05	0.74	0.10	13.02	94.85
797/33X/04	307.40	66.47	11.93	2.35	0.54	0.27	4.54	0.60	0.61	0.07	9.83	97.22
797/33X/04	307.40	64.55	11.89	2.54	0.44	0.28	4.24	0.80	0.77	0.10	12.88	98.49
797/33X/04	307.40	65.57	11.92	2.63	0.32	0.33	3.83	0.60	0.73	0.09	9.04	95.06
797/33X/04	307.40	65.02	12.19	2.07	0.54	0.27	3.06	1.41	0.67	0.09	10.06	95.38
797/33X/04	307.40	68.31	12.52	3.01	0.27	0.29	3.92	1.01	0.49	0.11	13.45	103.38
797/33X/04	307.40	65.56	11.80	1.96	0.28	0.27	3.06	1.89	1.04	0.11	12.36	98.32
797/33X/04	307.40	68.89	12.32	1.97	0.31	0.28	3.67	1.51	0.46	0.13	12.50	102.04
797/33X/04	307.40	68.88	12.44	2.64	0.29	0.27	3.69	0.86	0.82	0.11	12.30	102.31
797/33X/04	307.40	67.83	12.32	2.65	0.30	0.28	3.79	0.91	0.89	0.13	13.03	102.13
797/33X/04	307.40	67.00	11.90	1.45	0.28	0.32	1.95	2.62	1.17	0.11	13.99	100.78
797/34X/02	313.35	67.03	13.26	3.72	0.75	-	2.41	0.74	0.28	0.04	14.27	102.51
797/34X/02	313.35	65.42	12.80	4.21	0.82	-	2.89	0.68	0.37	0.10	15.03	102.32
797/34X/02	313.35	68.63	11.85	3.19	0.59	-	2.56	0.66	0.25	0.03	13.15	100.90
797/34X/02	313.35	67.04	12.53	4.47	0.59	-	2.46	0.33	1.19	0.09	11.95	100.65
797/34X/02	313.35	69.42	11.54	4.63	0.63	-	2.48	0.32	0.51	0.01	12.69	102.23
797/34X/02	313.35	66.68	12.78	3.62	0.74	-	2.34	0.50	0.87	0.06	12.53	100.12
797/34X/02	313.35	68.93	11.75	3.48	0.61	-	2.54	1.08	0.08	0.01	9.74	98.23
797/34X/02	313.35	69.43	12.02	3.52	0.66	-	2.52	0.62	0.33	0.11	8.37	97.56
797/34X/02	313.35	65.80	12.49	3.69	0.79	-	2.42	0.57	0.25	0.05	11.08	97.15
797/35X/02	323.10	65.12	10.96	1.73	0.37	-	3.88	0.83	1.19	0.01	12.44	96.52
797/35X/02	323.10	66.35	11.50	3.73	0.33	-	3.87	0.29	1.06	0.13	10.91	98.17
797/35X/02	323.10	65.23	12.10	3.70	0.47	-	3.32	0.43	1.22	0.07	13.17	99.71
797/35X/02	323.10	65.19	12.17	2.83	0.60	-	3.62	0.41	1.54	0.04	13.05	99.44
797/35X/02	323.10	65.26	12.12	2.89	0.60	-	3.45	0.85	1.31	0.08	9.73	96.29
797/35X/02	323.10	66.00	12.15	3.44	0.58	-	3.45	0.60	1.37	0.02	9.76	97.36
797/35X/02	323.10	65.15	11.34	2.71	0.53	-	2.55	0.94	1.83	0.02	10.81	95.88
797/35X/02	323.10	66.07	11.57	3.16	0.38	-	3.36	0.71	1.58	0.02	9.39	96.26
797/35X/02	323.10	68.04	11.44	3.22	0.50	-	3.25	0.54	0.87	-	7.34	95.20
797/35X/02	323.10	64.73	12.05	2.83	0.72	-	3.13	0.75	1.60	0.11	10.17	96.09
797/35X/02	323.10	65.98	12.50	3.29	0.63	-	3.16	0.40	1.17	0.03	9.25	96.40
797/35X/02	323.10	65.05	12.41	3.53	0.77	-	3.75	0.47	1.24	0.03	12.05	99.31
797/35X/02	323.10	65.92	12.19	3.14	0.70	-	3.43	0.45	1.05	0.08	10.45	97.41
797/35X/02	323.10	64.79	12.36	2.91	0.60	0.32	3.00	0.63	1.22	0.12	9.19	95.15
797/35X/02	323.10	66.34	12.25	3.05	0.50	0.31	2.94	0.38	1.13	0.09	8.16	95.15
797/35X/04	325.75	67.07	12.41	4.25	0.65	-	2.09	0.43	0.88	-	11.01	98.79
797/35X/04	325.75	66.89	12.55	4.57	0.72	-	1.71	0.80	0.63	0.02	11.74	99.63
797/35X/04	325.75	68.04	11.92	4.21	0.46	-	2.26	0.43	0.72	0.06	7.92	96.01
797/35X/04	325.75	70.15	11.97	4.57	0.59	-	2.36	0.25	0.47	0.05	7.50	97.93
797/35X/04	325.75	70.45	12.08	4.25	0.39	-	2.44	0.37	0.78	0.13	7.78	98.66
797/35X/04	325.75	69.97	12.94	4.69	0.60	-	2.14	0.37	1.11	0.14	7.20	99.15
797/35X/04	325.75	67.36	12.85	4.03	0.88	-	1.92	0.39	1.13	0.11	9.97	98.63
797/35X/04	325.75	69.05	12.20	4.31	0.67	-	1.92	0.28	0.69	0.10	12.31	101.54
797/38X/01	350.60	65.41	12.65	3.13	0.67	0.26	2.71	0.70	0.66	0.06	5.64	91.91
797/38X/01	350.60	64.07	12.28	2.15	0.71	0.26	2.18	1.67	0.35	0.09	9.37	93.14
797/38X/01	350.60	67.30	12.43	2.42	0.56	0.23	2.71	1.53	0.19	0.06	5.35	92.78
797/38X/01	350.60	65.92	12.43	2.32	0.62	0.23	2.64	1.59	0.18	0.03	7.06	93.02
797/38X/01	350.60	64.37	11.87	3.44	0.56	0.23	2.91	0.80	0.46	0.10	9.05	93.79
797/40X/02	370.56	67.94	12.47	3.73	0.44	0.33	2.77	0.41	0.34	-	4.23	92.68
797/40X/02	370.56	66.22	12.41	2.50	0.67	0.30	3.80	0.48	0.48	-	5.05	91.92
797/40X/02	370.56	68.18	11.50	2.62	0.65	0.23	3.66	0.47	0.30	0.05	4.42	92.07
797/40X/02	370.56	66.47	12.62	2.68	0.49	0.27	3.84	0.76	0.33	0.07	6.10	93.62

## Anhang A 2: Elementgehalte der Klinoptilolithe in Gew.%

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SrO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	H <sub>2</sub> O	Total
797/40X/02	370.56	67.11	12.39	3.14	0.62	0.27	4.00	0.57	0.28	0.11	4.84	93.33
797/40X/02	370.56	65.72	12.15	2.82	0.49	0.29	3.86	0.40	0.50	0.09	6.52	92.85
797/40X/02	370.56	65.23	12.59	3.04	0.70	0.28	3.92	0.79	0.29	0.13	8.24	95.22
797/40X/02	370.56	64.50	12.40	4.07	0.54	0.30	3.08	0.38	0.50	0.04	9.57	95.39
797/40X/02	370.56	63.65	12.61	3.01	0.62	0.34	3.90	0.51	0.67	0.05	9.79	95.14
797/40X/02	370.56	65.34	12.41	2.84	0.66	0.33	3.74	0.39	0.73	0.04	8.24	94.70
797/40X/02	370.56	66.40	12.39	3.10	0.49	0.25	3.75	0.66	0.29	0.07	6.40	93.80
797/40X/02	370.56	66.02	12.09	2.79	0.70	0.27	3.46	0.72	0.15	-	7.59	93.80
797/40X/02	370.56	68.59	12.33	2.66	0.61	0.28	3.88	0.47	0.10	-	5.14	94.07
797/40X/02	370.56	65.87	12.31	3.21	0.65	0.29	2.34	0.59	0.74	0.06	6.47	92.53
797/42X/01	387.98	64.74	11.70	2.13	0.59	0.25	3.84	0.92	0.72	-	15.60	100.50
797/42X/01	387.98	64.55	11.97	3.15	0.66	0.33	3.45	0.86	0.81	0.01	17.07	102.85
797/42X/01	387.98	64.91	12.31	2.49	0.60	0.32	2.85	1.13	0.87	0.01	9.69	95.17
797/42X/01	387.98	67.60	12.54	3.31	0.64	0.27	3.04	0.73	0.70	0.10	7.53	96.47
797/42X/01	387.98	67.35	12.15	3.32	0.57	0.31	3.39	0.61	0.74	0.06	7.66	96.16
797/42X/01	387.98	66.49	12.69	3.10	0.68	0.32	3.20	0.85	0.90	-	7.64	95.85
797/42X/01	387.98	68.31	11.78	2.87	0.56	0.29	3.50	0.82	0.53	0.05	6.37	95.07
797/43X/01	398.30	59.97	13.92	2.91	1.26	0.49	0.82	1.40	1.37	0.28	14.24	96.65
797/43X/01	398.30	56.44	13.46	3.06	0.66	-	0.60	3.66	0.11	1.11	5.07	84.18
797/46X/01	427.56	62.65	12.82	3.35	0.81	0.31	3.04	0.91	0.07	0.02	11.81	95.79
797/46X/01	427.56	62.84	12.66	3.57	0.77	0.30	2.92	0.82	0.11	-	11.34	95.33
797/46X/01	427.56	64.99	13.23	3.50	1.03	0.32	2.80	0.87	0.08	0.05	9.03	95.90
797/46X/01	427.56	65.13	13.05	3.00	0.90	0.37	2.73	0.78	0.06	0.10	10.01	96.14
797/46X/01	427.56	63.81	12.74	3.31	0.94	0.29	2.69	0.97	0.05	0.06	10.15	95.02
797/46X/01	427.56	65.43	12.98	3.25	0.93	0.29	2.74	0.74	0.14	0.03	9.74	96.27
797/46X/01	427.56	65.17	13.32	3.25	0.92	0.34	2.55	0.80	-	0.03	9.40	95.81
797/46X/01	427.56	63.88	13.05	3.92	0.98	0.37	2.68	0.99	0.10	0.16	9.98	96.13
797/47X/05	443.55	67.30	13.48	3.89	0.66	0.41	3.28	1.16	0.10	0.13	9.27	99.68
797/47X/05	443.55	68.06	13.77	3.24	0.70	0.45	2.81	1.88	0.13	0.06	7.53	98.63
797/47X/05	443.55	69.53	13.80	4.05	0.58	0.35	3.20	1.27	0.06	0.11	8.08	101.03
797/47X/05	443.55	69.07	13.56	3.85	0.60	0.43	3.61	1.11	0.08	0.10	8.68	101.08
797/47X/05	443.55	67.75	13.46	3.84	0.64	0.35	3.53	1.08	0.12	0.09	9.03	99.90
797/47X/05	443.55	61.77	12.70	2.51	0.92	0.37	2.94	1.21	0.10	0.16	10.06	92.72

\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Fe tot.

Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
672/40X/01	361.50	30.01	6.00	1.93	0.26	-	2.40	0.50	-	0.03	5.00	4.33	0.76	5.69	11.81	3.12
672/40X/01	361.50	29.86	6.03	2.50	0.28	-	2.72	0.29	0.01	0.03	4.95	5.23	0.58	9.03	16.43	-5.03
672/40X/01	361.50	29.80	6.12	2.07	0.31	-	2.41	0.54	0.02	0.08	4.87	4.48	0.87	5.16	13.27	-0.27
672/40X/01	361.50	29.93	6.07	2.11	0.22	-	2.77	0.31	0.01	0.04	4.93	4.88	0.54	9.12	10.79	2.67
672/40X/01	361.50	29.96	6.08	2.53	0.22	-	2.22	0.32	0.01	0.02	4.93	4.75	0.55	8.63	8.90	4.26
672/40X/01	361.50	29.89	6.09	2.38	0.13	-	2.53	0.41	-	0.06	4.91	4.91	0.54	9.05	7.23	2.49
672/40X/01	361.50	29.69	6.20	2.10	0.30	-	2.27	0.69	0.01	0.09	4.79	4.36	0.99	4.41	6.81	-0.78
672/40X/01	361.50	29.74	6.19	2.44	0.29	-	2.50	0.37	-	0.07	4.81	4.94	0.66	7.48	8.11	-0.02
672/40X/01	361.50	29.84	6.27	2.21	0.22	-	2.39	0.36	-	0.02	4.76	4.61	0.58	7.91	8.96	9.00
672/40X/01	361.50	29.80	6.15	2.27	0.26	-	2.71	0.37	-	0.04	4.84	4.99	0.63	7.94	9.79	-0.78
672/40X/01	361.50	29.66	6.18	2.78	0.22	-	2.86	0.30	0.01	0.05	4.80	5.64	0.52	10.77	12.97	-6.91
672/40X/01	361.50	29.89	6.20	1.77	0.28	-	2.55	0.42	-	0.04	4.82	4.32	0.70	6.15	15.67	8.92
672/40X/01	361.50	29.86	6.14	1.98	0.30	-	2.59	0.38	0.01	0.06	4.86	4.57	0.68	6.68	18.89	4.30
672/40X/01	361.50	29.85	6.27	1.62	0.23	-	2.66	0.50	-	0.01	4.76	4.28	0.74	5.80	12.69	8.99
672/40X/01	361.50	29.84	6.14	2.09	0.21	-	2.46	0.54	0.01	0.06	4.86	4.55	0.77	5.94	17.50	1.89
672/40X/01	361.50	29.81	6.24	2.11	0.28	-	2.51	0.38	0.03	0.01	4.77	4.62	0.69	6.70	15.15	4.19
672/40X/01	361.50	29.85	6.02	2.61	0.25	-	2.61	0.32	0.02	0.04	4.96	5.21	0.59	8.83	14.35	-5.19
672/40X/01	361.50	29.89	6.07	2.40	0.30	-	2.52	0.28	-	0.05	4.92	4.92	0.58	8.48	15.44	0.75
672/40X/01	361.50	29.71	6.20	3.63	0.27	-	1.63	0.32	-	0.04	4.80	5.26	0.59	8.95	15.60	-3.08
672/40X/01	361.50	29.87	6.07	1.94	0.32	-	2.41	0.50	-	0.11	4.92	4.35	0.82	5.31	12.37	3.30
672/40X/01	361.50	29.88	6.24	2.01	0.15	-	2.70	0.36	0.01	-	4.78	4.71	0.52	9.00	12.55	8.44
672/40X/01	361.50	29.66	6.26	2.41	0.28	-	2.91	0.33	-	0.01	4.74	5.32	0.60	8.80	11.49	-4.00
672/40X/01	361.50	29.58	6.24	2.57	0.39	-	2.54	0.41	-	0.09	4.74	5.11	0.81	6.34	13.47	-5.85
672/40X/01	361.50	29.85	6.12	2.13	0.30	-	2.57	0.37	0.01	0.06	4.88	4.70	0.68	6.87	9.78	1.87
672/40X/01	361.50	29.83	6.22	2.20	0.26	-	2.52	0.37	0.02	-	4.80	4.72	0.64	7.35	12.73	3.47
672/40X/01	361.50	29.89	6.17	2.41	0.24	-	2.31	0.33	-	0.01	4.84	4.73	0.57	8.26	11.66	5.38
672/40X/01	361.50	29.79	6.10	2.50	0.35	-	2.26	0.38	-	0.11	4.89	4.76	0.74	6.47	25.50	-0.41
672/40X/01	361.50	29.78	6.12	2.37	0.31	-	2.20	0.50	-	0.10	4.86	4.57	0.82	5.60	13.14	0.40
672/40X/01	361.50	29.74	6.19	2.13	0.22	-	2.54	0.56	0.01	0.08	4.80	4.66	0.79	5.91	17.21	0.43
672/40X/01	361.50	29.83	6.21	1.59	0.32	-	2.22	0.66	-	0.08	4.80	3.81	0.99	3.85	21.09	8.77
672/40X/01	361.50	29.80	6.26	2.01	0.28	-	2.45	0.41	-	0.07	4.76	4.45	0.68	6.54	12.59	8.84
672/40X/01	361.50	29.67	6.35	2.15	0.30	-	2.53	0.39	0.01	0.07	4.67	4.68	0.69	6.77	14.75	5.90
672/40X/01	361.50	29.86	6.00	2.25	0.21	-	2.89	0.40	0.02	0.05	4.97	5.14	0.64	8.07	9.13	-5.51
672/40X/01	361.50	29.89	6.15	1.99	0.23	-	2.60	0.37	0.01	0.06	4.86	4.58	0.61	7.50	11.77	6.89
672/40X/01	361.50	30.03	5.94	2.07	0.19	-	2.74	0.36	0.01	0.04	5.05	4.81	0.56	8.53	13.92	0.64
672/40X/01	361.50	29.90	6.14	2.23	0.23	-	2.28	0.45	0.01	0.03	4.87	4.52	0.69	6.57	5.10	4.78
672/40X/01	361.50	29.95	6.10	2.13	0.21	-	2.39	0.43	-	0.03	4.91	4.51	0.64	7.00	9.99	5.64
672/40X/01	361.50	30.00	6.04	1.94	0.17	-	2.28	0.61	0.02	0.03	4.97	4.21	0.80	5.29	7.51	4.51
672/40X/06	369.00	29.96	6.11	0.62	0.26	-	1.62	1.49	0.02	0.02	4.90	2.24	1.77	1.27	9.50	6.35
672/40X/06	369.00	30.06	5.99	0.77	0.21	-	1.66	1.46	-	0.01	5.02	2.43	1.67	1.46	10.15	4.17
672/40X/06	369.00	29.90	6.12	0.62	0.27	-	1.58	1.51	0.02	0.08	4.89	2.21	1.80	1.23	12.28	6.76

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
672/40X/06	369.00	29.77	6.16	1.01	0.27	-	2.07	1.33	0.02	0.04	4.83	3.08	1.62	1.91	12.71	-1.88
672/40X/06	369.00	29.95	6.16	0.91	0.23	-	2.00	1.12	0.01	0.03	4.86	2.91	1.35	2.15	9.97	10.15
672/40X/06	369.00	29.90	6.21	0.81	0.20	-	1.78	1.34	0.01	0.03	4.82	2.59	1.55	1.68	6.67	9.76
672/40X/06	369.00	30.01	6.07	1.23	0.17	-	2.75	0.65	0.03	0.03	4.95	3.99	0.84	4.74	7.65	7.66
672/40X/06	369.00	29.97	6.07	0.98	0.28	-	2.25	0.98	0.01	0.04	4.94	3.23	1.27	2.54	5.18	5.94
672/40X/06	369.00	29.85	6.23	1.00	0.21	-	2.13	1.14	-	0.02	4.79	3.13	1.36	2.31	13.08	6.76
672/40X/06	369.00	29.89	6.17	0.63	0.25	-	1.63	1.52	0.01	0.05	4.85	2.26	1.77	1.27	9.51	7.16
672/40X/06	369.00	29.89	6.09	0.97	0.29	-	2.15	1.19	-	0.03	4.91	3.12	1.48	2.11	12.93	0.72
672/42X/02	381.85	29.87	6.17	2.07	0.23	-	1.91	0.71	-	0.04	4.84	3.98	0.95	4.19	17.28	5.54
672/42X/02	381.85	29.60	6.31	2.15	0.28	-	1.97	0.97	-	0.02	4.69	4.12	1.25	3.28	20.12	4.57
672/42X/02	381.85	29.75	6.09	1.95	0.29	-	2.26	0.83	0.01	0.07	4.88	4.21	1.13	3.72	19.77	-4.74
672/42X/02	381.85	29.74	6.29	1.70	0.29	-	2.07	0.87	-	0.02	4.73	3.77	1.16	3.25	14.13	3.56
672/42X/02	381.85	29.60	6.37	1.51	0.28	-	1.80	1.21	0.01	0.06	4.65	3.31	1.50	2.21	19.47	1.94
672/42X/02	381.85	30.01	5.94	2.10	0.26	-	2.45	0.46	0.01	0.04	5.05	4.55	0.73	6.25	6.80	-0.57
672/42X/02	381.85	29.97	6.16	1.82	0.21	-	2.25	0.56	-	0.01	4.87	4.07	0.77	5.25	18.18	9.82
672/42X/02	381.85	29.90	6.09	1.81	0.29	-	2.11	0.75	0.01	0.05	4.91	3.91	1.05	3.73	15.15	2.07
672/42X/02	381.85	29.87	6.22	1.51	0.29	-	2.05	0.83	0.02	-	4.80	3.56	1.15	3.10	20.18	6.34
672/42X/02	381.85	29.64	6.24	2.30	0.30	-	2.27	0.67	-	0.07	4.75	4.57	0.97	4.72	19.50	-2.89
672/42X/02	381.85	29.69	6.33	1.91	0.29	-	2.07	0.75	0.02	0.06	4.69	3.98	1.06	3.77	10.06	4.76
672/42X/02	381.85	29.42	6.50	1.80	0.34	-	1.95	0.85	0.01	0.22	4.53	3.75	1.21	3.10	11.19	9.07
672/42X/02	381.85	29.83	6.29	1.75	0.28	-	1.90	0.77	-	0.02	4.75	3.65	1.05	3.46	17.17	9.45
672/42X/02	381.85	29.90	6.12	1.69	0.23	-	2.06	0.83	-	0.04	4.88	3.76	1.06	3.53	15.04	4.85
672/42X/02	381.85	30.95	5.04	1.48	0.22	-	1.49	0.77	0.02	0.03	6.14	2.96	1.01	2.95	16.11	2.01
672/42X/02	381.85	30.45	5.62	1.70	0.22	-	1.81	0.67	0.01	0.01	5.42	3.51	0.90	3.90	16.75	6.12
672/42X/02	381.85	29.93	6.11	1.49	0.33	-	1.80	0.87	-	0.09	4.89	3.29	1.20	2.74	13.19	9.13
672/42X/05	385.95	29.77	6.09	2.26	0.26	-	2.22	0.77	0.05	0.01	4.89	4.47	1.08	4.14	18.49	-8.08
672/42X/05	385.95	29.91	5.99	1.70	0.25	-	2.01	1.01	0.04	0.02	4.99	3.71	1.31	2.84	17.15	-4.85
672/42X/05	385.95	29.90	6.18	1.94	0.25	-	2.24	0.52	0.03	0.03	4.84	4.18	0.79	5.28	21.26	7.65
672/42X/05	385.95	29.83	6.24	1.87	0.27	-	2.58	0.42	-	0.03	4.78	4.45	0.69	6.43	22.33	7.48
672/42X/05	385.95	29.78	6.17	2.23	0.27	-	2.39	0.56	0.02	0.02	4.83	4.62	0.84	5.48	20.22	-1.92
672/42X/05	385.95	29.91	6.07	1.47	0.30	-	1.83	0.94	0.03	0.11	4.93	3.30	1.27	2.59	19.59	5.71
672/42X/05	385.95	29.73	6.11	2.78	0.22	-	2.60	0.42	0.02	0.02	4.87	5.38	0.66	8.13	20.74	-8.50
672/42X/05	385.95	30.10	5.98	1.66	0.21	-	1.98	0.73	0.03	0.02	5.03	3.64	0.98	3.73	13.96	7.31
672/42X/05	385.95	30.21	5.90	1.41	0.21	-	2.02	0.77	0.05	-	5.12	3.43	1.02	3.37	14.69	7.98
672/42X/05	385.95	29.94	6.16	1.88	0.28	-	2.28	0.49	-	0.02	4.86	4.16	0.76	5.44	13.86	8.86
672/42X/05	385.95	29.87	6.19	1.90	0.25	-	2.30	0.59	0.02	0.01	4.82	4.20	0.86	4.88	16.78	4.65
672/42X/05	385.95	29.94	6.11	2.61	0.24	-	2.09	0.34	0.01	0.01	4.90	4.70	0.60	7.87	20.03	3.71
672/42X/05	385.95	29.77	6.10	3.38	0.18	-	2.16	0.33	-	0.02	4.88	5.54	0.51	10.91	21.41	-6.70
672/42X/05	385.95	29.64	6.40	2.19	0.25	-	2.21	0.58	0.01	0.05	4.63	4.40	0.85	5.20	16.04	5.95
672/42X/05	385.95	29.90	6.12	2.07	0.32	-	2.05	0.59	0.03	0.01	4.89	4.12	0.94	4.38	20.18	2.14
672/42X/05	385.95	29.86	6.15	2.13	0.22	-	2.29	0.56	0.02	0.03	4.85	4.42	0.80	5.50	19.73	2.65



# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
672/43X/05	396.10	30.00	6.06	1.80	0.28	0.08	1.90	0.62	0.01	0.04	4.95	3.71	1.00	3.72	25.80	7.06
672/43X/05	396.10	29.85	6.00	2.56	0.24	0.09	2.50	0.41	-	0.02	4.97	5.06	0.73	6.90	25.51	-7.78
672/43X/05	396.10	29.77	6.07	1.86	0.23	0.09	2.67	0.72	0.02	0.03	4.90	4.53	1.05	4.33	26.30	-7.82
672/43X/05	396.10	29.65	6.16	2.90	0.23	0.08	2.41	0.47	0.01	0.01	4.81	5.31	0.79	6.77	23.43	-10.36
672/43X/05	396.10	29.75	6.15	1.98	0.25	0.09	2.43	0.63	0.03	0.05	4.84	4.42	1.00	4.43	22.04	-3.32
672/43X/05	396.10	29.84	6.17	1.93	0.23	0.08	2.18	0.67	0.01	0.01	4.84	4.11	0.99	4.16	27.42	1.48
672/43X/05	396.10	29.63	6.17	2.21	0.24	0.09	2.60	0.66	-	0.06	4.80	4.81	0.99	4.85	26.75	-8.48
672/43X/05	396.10	29.67	6.15	2.01	0.28	0.08	2.92	0.62	-	-	4.82	4.92	0.97	5.07	25.36	-10.36
672/43X/05	396.10	29.85	6.00	1.88	0.24	0.09	1.93	0.95	0.03	0.06	4.97	3.81	1.30	2.93	28.41	-5.40
672/43X/05	396.10	29.83	6.08	2.08	0.22	0.10	2.38	0.62	0.01	0.03	4.91	4.46	0.95	4.69	15.64	-4.01
672/43X/05	396.10	29.82	6.19	2.56	0.21	0.09	2.03	0.47	0.01	-	4.82	4.59	0.78	5.91	26.48	0.84
672/43X/05	396.10	29.71	6.11	2.48	0.25	0.09	2.70	0.44	-	0.02	4.87	5.18	0.79	6.56	22.89	-9.33
672/43X/05	396.10	29.87	6.08	2.15	0.25	0.09	2.24	0.53	0.01	0.03	4.91	4.40	0.88	4.98	15.43	-0.70
672/43X/05	396.10	29.73	6.18	2.62	0.19	0.10	2.20	0.55	-	0.01	4.81	4.82	0.84	5.75	21.91	-4.64
672/43X/05	396.10	29.91	6.00	2.27	0.27	0.08	2.01	0.62	0.02	0.04	4.98	4.28	0.99	4.33	22.13	-3.43
672/43X/05	396.10	29.92	6.00	2.38	0.26	0.09	2.28	0.43	-	0.04	4.99	4.66	0.78	5.97	21.12	-2.94
672/43X/05	396.10	29.79	6.06	2.62	0.26	0.08	2.53	0.38	-	0.02	4.92	5.14	0.72	7.16	24.35	-7.59
672/43X/05	396.10	29.81	6.06	1.95	0.26	0.07	3.10	0.41	0.01	-	4.92	5.05	0.75	6.73	22.85	-7.41
672/43X/05	396.10	29.88	6.12	2.04	0.21	0.09	2.28	0.54	-	0.04	4.89	4.33	0.84	5.13	23.50	2.41
672/43X/05	396.10	29.82	6.03	2.47	0.27	0.09	2.09	0.57	-	0.07	4.95	4.56	0.93	4.90	30.22	-5.17
672/43X/05	396.10	29.86	6.10	2.74	0.17	0.09	2.30	0.36	-	-	4.89	5.04	0.61	8.20	27.29	-2.65
672/43X/05	396.10	29.77	6.16	2.45	0.28	0.08	2.38	0.40	0.01	0.03	4.83	4.83	0.77	6.27	25.39	-2.84
672/43X/05	396.10	29.78	6.15	2.09	0.25	0.08	2.24	0.67	0.01	0.03	4.85	4.34	1.00	4.34	27.32	-2.52
672/43X/05	396.10	29.65	6.25	2.59	0.22	0.08	2.57	0.41	-	0.03	4.74	5.16	0.71	7.22	25.78	-4.75
672/43X/05	396.10	29.94	6.15	1.79	0.27	0.09	2.37	0.45	0.01	-	4.87	4.16	0.81	5.11	24.69	6.33
672/43X/05	396.10	29.48	6.34	2.31	0.31	0.09	2.68	0.57	0.01	0.03	4.65	4.99	0.99	5.04	23.00	-8.56
672/43X/05	396.10	29.86	6.13	1.92	0.25	0.09	2.46	0.49	-	0.03	4.87	4.39	0.84	5.23	19.37	1.55
672/43X/05	396.10	29.77	6.18	1.97	0.27	0.08	2.61	0.47	0.02	0.04	4.81	4.59	0.84	5.44	22.58	-0.85
672/43X/05	396.10	29.86	6.13	2.60	0.26	0.08	1.99	0.45	-	-	4.87	4.59	0.80	5.76	9.67	-0.96
672/43X/05	396.10	29.73	6.25	2.47	0.24	0.08	2.23	0.47	-	0.02	4.76	4.70	0.80	5.88	19.92	-0.58
672/43X/05	396.10	29.71	6.24	2.47	0.25	0.09	2.38	0.40	0.01	0.03	4.76	4.84	0.75	6.45	18.69	-1.01
672/43X/05	396.10	29.81	6.21	2.00	0.24	0.09	2.11	0.59	-	0.06	4.80	4.11	0.92	4.45	17.33	5.45
672/44X/04	403.61	29.70	6.29	2.15	0.29	-	2.15	0.62	0.02	0.06	4.72	4.29	0.93	4.61	12.84	3.18
672/44X/04	403.61	29.81	6.17	1.80	0.31	-	1.94	0.69	0.04	0.14	4.83	3.74	1.04	3.59	12.14	8.54
672/44X/04	403.61	29.83	6.19	1.92	0.29	-	2.11	0.66	0.02	0.04	4.82	4.03	0.97	4.14	13.57	4.21
672/44X/04	403.61	30.81	5.16	1.65	0.26	-	1.72	0.56	0.02	0.07	5.97	3.37	0.85	3.98	15.71	3.44
672/44X/04	403.61	29.98	6.08	2.00	0.24	-	1.73	0.73	0.02	0.05	4.93	3.73	0.99	3.76	20.14	6.99
672/44X/04	403.61	29.86	6.19	1.95	0.28	-	1.69	0.77	0.03	0.06	4.82	3.64	1.08	3.38	21.02	7.96
672/44X/04	403.61	29.76	6.12	3.08	0.26	-	1.80	0.54	0.01	0.03	4.86	4.88	0.81	6.02	12.33	-5.25
672/44X/04	403.61	29.83	6.11	2.86	0.25	-	1.88	0.50	-	0.03	4.88	4.74	0.75	6.34	7.32	-1.40
672/44X/04	403.61	30.00	6.02	2.44	0.26	-	2.23	0.37	-	0.01	4.98	4.67	0.63	7.40	7.93	1.63

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
672/44X/04	403.61	29.68	6.30	2.57	0.26	-	2.11	0.50	0.03	0.04	4.71	4.68	0.79	5.91	12.08	1.24
672/44X/04	403.61	30.18	5.88	2.53	0.26	-	1.66	0.45	-	0.01	5.13	4.19	0.71	5.90	1.99	4.92
672/44X/04	403.61	29.92	6.14	2.42	0.30	-	1.73	0.53	-	0.02	4.87	4.15	0.83	4.98	6.84	5.99
672/44X/04	403.61	29.82	6.16	2.47	0.30	-	2.15	0.47	0.01	0.02	4.84	4.63	0.78	5.95	11.26	0.02
672/44X/04	403.61	29.82	6.18	2.26	0.27	-	2.23	0.48	0.02	0.04	4.82	4.50	0.77	5.86	21.16	3.09
672/44X/04	403.61	30.02	5.92	1.40	0.28	-	1.61	1.21	0.04	0.04	5.07	3.01	1.52	1.98	16.56	-1.50
672/44X/04	403.61	30.47	5.51	2.57	0.23	-	1.77	0.38	0.01	0.01	5.53	4.34	0.62	7.03	6.83	-1.03
672/44X/04	403.61	30.02	6.09	2.21	0.17	-	2.17	0.46	0.01	-	4.93	4.38	0.63	6.92	14.47	7.89
672/44X/04	403.61	29.73	6.11	2.83	0.29	-	2.48	0.40	0.01	0.02	4.86	5.31	0.69	7.71	18.90	-8.23
672/44X/04	403.61	30.00	5.92	2.34	0.28	-	2.17	0.49	0.01	0.06	5.07	4.50	0.78	5.79	12.70	-1.36
672/44X/04	403.61	29.71	6.31	2.16	0.32	-	2.17	0.56	0.02	0.04	4.71	4.33	0.89	4.84	11.96	3.78
672/44X/04	403.61	29.85	6.06	2.33	0.27	-	2.07	0.50	0.03	0.13	4.92	4.39	0.81	5.45	13.23	3.04
672/44X/04	403.61	30.01	6.03	2.04	0.29	-	1.93	0.60	0.02	0.03	4.98	3.97	0.92	4.33	17.49	4.34
672/44X/04	403.61	29.71	6.20	2.64	0.28	-	2.29	0.45	0.02	0.04	4.79	4.93	0.75	6.61	18.44	-2.90
672/45X/01	408.72	29.96	5.95	2.13	0.27	-	2.66	0.43	0.01	0.04	5.04	4.79	0.71	6.78	17.56	-3.45
672/45X/01	408.72	29.69	6.19	2.96	0.24	-	2.41	0.37	-	0.02	4.80	5.37	0.61	8.79	17.30	-5.71
672/45X/01	408.72	29.49	6.41	2.65	0.28	-	2.63	0.45	-	0.02	4.60	5.29	0.73	7.22	22.82	-4.81
672/45X/01	408.72	29.69	6.12	3.06	0.23	-	2.47	0.43	-	0.01	4.86	5.53	0.66	8.33	23.31	-10.58
672/45X/01	408.72	29.67	6.25	2.39	0.30	-	2.49	0.52	-	0.02	4.75	4.88	0.82	5.96	21.23	-3.76
672/45X/01	408.72	29.75	6.11	2.62	0.17	-	2.68	0.45	-	0.05	4.87	5.30	0.62	8.48	25.62	-5.96
672/45X/01	408.72	29.83	6.14	2.29	0.25	-	2.29	0.53	-	0.04	4.86	4.58	0.78	5.85	13.93	0.58
672/45X/01	408.72	29.73	6.12	2.25	0.25	-	2.86	0.48	0.01	0.05	4.86	5.11	0.73	6.98	14.72	-6.27
672/45X/01	408.72	29.82	6.13	2.43	0.22	-	2.53	0.44	0.01	0.02	4.86	4.96	0.67	7.44	22.09	-2.21
672/45X/01	408.72	29.82	6.22	1.86	0.28	-	2.58	0.47	0.02	0.03	4.80	4.44	0.77	5.78	20.64	4.58
672/45X/01	408.72	29.92	6.15	1.83	0.24	-	2.56	0.45	0.02	0.03	4.86	4.39	0.70	6.26	18.92	6.68
672/45X/01	408.72	29.80	6.13	2.88	0.20	-	2.45	0.35	0.01	-	4.86	5.32	0.56	9.56	21.44	-4.85
672/45X/01	408.72	29.89	6.11	1.87	0.26	-	2.10	0.68	0.02	0.07	4.89	3.97	0.97	4.11	19.57	4.72
672/45X/01	408.72	29.66	6.09	2.75	0.23	-	2.66	0.48	0.02	0.07	4.87	5.41	0.73	7.38	21.40	-10.55
672/45X/01	408.72	29.87	6.20	1.93	0.24	-	1.94	0.66	0.01	0.07	4.82	3.88	0.91	4.26	15.65	10.19
672/45X/01	408.72	29.53	6.32	2.59	0.37	-	2.70	0.39	-	0.03	4.67	5.28	0.76	6.94	19.49	-6.70
672/45X/01	408.72	29.83	6.17	1.76	0.24	-	2.11	0.89	0.02	0.01	4.84	3.88	1.15	3.38	21.29	0.13
672/45X/01	408.72	29.71	6.29	2.42	0.30	-	1.71	0.72	0.02	0.03	4.73	4.13	1.04	3.98	12.30	1.87
672/45X/01	408.72	29.74	6.25	1.78	0.35	-	2.16	0.58	0.02	0.15	4.75	3.94	0.95	4.14	14.78	9.68
672/45X/01	408.72	29.73	6.22	2.18	0.30	-	2.82	0.34	0.01	0.04	4.78	4.99	0.65	7.68	19.62	-0.64
672/45X/01	408.72	29.93	6.11	2.28	0.21	-	2.54	0.33	0.02	-	4.90	4.82	0.57	8.43	17.00	2.55
672/45X/01	408.72	29.87	6.24	1.69	0.23	-	2.68	0.46	-	0.02	4.79	4.37	0.69	6.35	14.17	9.02
672/45X/01	408.72	30.04	6.03	1.82	0.21	-	2.20	0.62	0.02	-	4.98	4.02	0.86	4.69	19.50	5.15
672/45X/01	408.72	30.12	5.98	2.01	0.20	-	2.36	0.36	0.01	0.02	5.03	4.37	0.58	7.58	4.83	8.80
672/45X/01	408.72	29.86	6.02	2.58	0.17	-	2.78	0.35	0.01	0.02	4.96	5.36	0.52	10.22	15.32	-5.59
672/45X/01	408.72	29.71	6.20	2.44	0.31	-	2.59	0.39	0.01	0.03	4.79	5.03	0.71	7.05	16.21	-3.39
672/45X/01	408.72	29.64	6.49	2.75	0.20	-	1.93	0.44	-	-	4.57	4.68	0.65	7.24	20.80	8.70
672/45X/01	408.72	29.76	6.21	2.62	0.27	-	2.29	0.38	0.01	0.03	4.79	4.91	0.66	7.43	22.34	0.19

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
672/45X/01	408.72	29.89	6.13	2.59	0.27	-	2.12	0.36	-	0.02	4.88	4.71	0.64	7.37	22.82	2.52
672/46X/CC	419.97	29.91	6.03	1.47	0.27	-	1.97	1.05	-	0.06	4.96	3.44	1.33	2.59	18.70	-0.01
672/46X/CC	419.97	29.61	6.19	2.53	0.25	-	2.64	0.62	-	0.03	4.78	5.16	0.87	5.93	22.92	-9.88
672/46X/CC	419.97	29.81	6.25	1.93	0.26	-	2.59	0.49	-	0.01	4.77	4.52	0.75	5.99	16.69	3.68
672/46X/CC	419.97	29.95	6.06	1.39	0.28	-	1.90	1.05	-	0.02	4.94	3.29	1.33	2.47	21.00	2.12
672/46X/CC	419.97	29.79	6.16	1.89	0.29	-	2.24	0.71	0.01	0.07	4.84	4.14	1.00	4.13	11.91	1.52
672/46X/CC	419.97	29.88	6.00	1.73	0.22	-	1.93	1.15	0.01	0.03	4.98	3.65	1.38	2.65	13.19	-5.94
672/46X/CC	419.97	29.79	6.23	0.83	0.30	-	1.37	1.59	0.04	0.03	4.78	2.21	1.93	1.14	13.57	3.10
672/46X/CC	419.97	30.12	5.93	1.46	0.21	-	1.81	0.91	0.01	0.06	5.08	3.28	1.14	2.89	13.28	8.00
672/46X/CC	419.97	29.53	6.48	2.22	0.28	-	2.18	0.70	-	0.03	4.56	4.41	0.98	4.49	23.59	2.13
672/48X/01	437.30	29.76	6.12	1.91	0.22	-	2.05	1.05	-	0.03	4.86	3.96	1.28	3.10	13.24	-5.68
672/48X/01	437.30	29.94	6.14	1.58	0.24	-	1.90	0.87	0.02	0.03	4.87	3.48	1.13	3.09	11.35	7.53
672/48X/01	437.30	29.98	6.11	1.90	0.25	-	2.01	0.65	-	0.01	4.91	3.91	0.90	4.33	12.95	7.02
672/48X/01	437.30	29.89	6.21	1.66	0.24	-	2.00	0.81	0.01	0.02	4.82	3.66	1.05	3.48	13.33	7.89
672/48X/01	437.30	29.70	6.29	1.74	0.31	-	1.66	1.07	-	0.05	4.72	3.40	1.38	2.46	10.03	3.07
672/48X/01	437.30	29.62	6.32	2.52	0.28	-	2.07	0.62	-	0.05	4.69	4.59	0.91	5.07	16.25	-0.56
672/48X/01	437.30	29.83	6.20	2.51	0.27	-	2.08	0.47	-	-	4.81	4.60	0.74	6.23	11.16	2.20
672/48X/01	437.30	29.46	6.63	2.42	0.27	-	2.23	0.49	0.01	0.03	4.44	4.66	0.77	6.06	11.61	7.49
672/48X/01	437.30	30.05	6.04	2.21	0.30	-	2.01	0.42	-	-	4.98	4.22	0.72	5.83	7.00	6.67
672/48X/01	437.30	29.96	6.18	1.95	0.26	-	2.10	0.50	0.02	-	4.85	4.05	0.78	5.20	6.85	10.18
672/48X/01	437.30	30.19	5.79	1.65	0.25	-	1.81	0.85	0.02	0.05	5.21	3.47	1.13	3.07	7.74	2.04
672/48X/01	437.30	29.75	6.32	0.75	0.32	-	1.52	1.52	0.01	0.03	4.71	2.27	1.84	1.23	12.52	6.71
672/48X/01	437.30	30.64	5.46	1.53	0.20	-	1.45	0.80	-	0.03	5.61	2.98	1.00	2.98	17.09	10.33
672/48X/01	437.30	30.07	5.98	1.75	0.31	-	1.88	0.75	-	0.01	5.03	3.63	1.06	3.43	15.31	4.15
672/48X/01	437.30	30.57	5.49	1.65	0.27	-	1.79	0.62	0.01	0.01	5.57	3.44	0.90	3.84	10.20	4.92
672/48X/01	437.30	29.95	6.10	2.37	0.30	-	2.09	0.40	0.01	-	4.91	4.46	0.71	6.28	7.57	3.82
672/48X/01	437.30	29.95	6.08	2.06	0.31	-	1.83	0.69	-	0.03	4.93	3.89	1.00	3.90	13.42	3.66
672/49X/01	447.45	29.76	6.24	1.19	0.26	-	2.79	0.78	-	0.06	4.77	3.98	1.04	3.81	22.59	3.61
672/49X/01	447.45	29.99	6.12	1.19	0.25	-	2.47	0.70	-	0.03	4.90	3.66	0.95	3.85	19.20	10.63
672/49X/01	447.45	29.73	6.19	1.57	0.29	-	3.15	0.49	-	0.07	4.81	4.71	0.78	6.00	18.64	-0.32
672/49X/01	447.45	29.81	6.16	1.48	0.30	-	3.12	0.45	-	0.06	4.84	4.60	0.75	6.12	20.38	1.92
672/49X/01	447.45	29.70	6.19	1.51	0.26	-	3.32	0.50	0.03	0.08	4.80	4.82	0.79	6.11	18.41	-1.96
672/49X/01	447.45	29.81	6.25	1.25	0.29	-	2.92	0.52	0.02	0.05	4.77	4.17	0.83	5.05	22.84	8.26
672/49X/01	447.45	29.87	6.13	1.41	0.30	-	3.02	0.47	-	0.05	4.87	4.43	0.77	5.76	20.75	3.52
672/49X/01	447.45	29.96	6.16	1.23	0.26	-	2.75	0.55	-	0.02	4.87	3.97	0.82	4.86	11.46	10.20
672/49X/01	447.45	29.91	6.14	1.23	0.33	-	2.70	0.60	0.02	0.04	4.87	3.93	0.95	4.15	17.66	6.12
672/49X/01	447.45	29.92	6.13	1.48	0.25	-	3.01	0.41	-	0.04	4.88	4.49	0.66	6.81	12.27	6.13
672/49X/01	447.45	30.00	6.07	1.34	0.27	-	2.92	0.43	0.01	0.03	4.94	4.26	0.71	6.01	15.77	7.62
672/49X/01	447.45	30.01	6.02	1.22	0.34	-	2.95	0.39	0.01	0.09	4.99	4.17	0.74	5.65	11.48	8.14
672/49X/01	447.45	30.02	6.05	1.29	0.17	-	2.98	0.46	-	0.08	4.96	4.28	0.63	6.77	17.57	10.63

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
672/49X/01	447.45	30.04	6.02	1.24	0.30	-	2.66	0.56	-	0.05	4.99	3.90	0.87	4.50	13.49	7.72
672/49X/01	447.45	29.94	6.05	1.59	0.23	-	2.95	0.43	0.02	0.07	4.95	4.54	0.69	6.60	7.55	3.35
672/49X/01	447.45	29.86	6.16	1.36	0.31	-	2.89	0.45	-	0.12	4.85	4.25	0.75	5.63	16.15	8.99
672/49X/01	447.45	29.81	6.11	1.68	0.21	-	3.26	0.48	-	0.04	4.88	4.94	0.69	7.17	12.73	-2.87
672/49X/01	447.45	29.98	6.07	1.25	0.32	-	2.95	0.39	0.01	0.08	4.94	4.20	0.72	5.87	13.01	9.26
672/49X/05	452.50	30.02	6.10	2.09	0.26	-	1.92	0.53	-	0.01	4.92	4.01	0.79	5.09	12.08	9.46
672/49X/05	452.50	29.88	6.09	2.38	0.27	-	1.93	0.63	0.01	0.04	4.91	4.31	0.90	4.76	15.51	0.17
672/49X/05	452.50	29.98	5.98	1.86	0.30	-	1.74	0.75	0.01	0.15	5.02	3.60	1.06	3.39	12.38	6.85
672/49X/05	452.50	30.17	5.84	1.65	0.32	-	1.96	0.62	0.01	0.09	5.16	3.61	0.96	3.78	16.56	7.35
672/49X/05	452.50	30.06	6.06	1.84	0.26	-	1.95	0.59	0.01	0.03	4.96	3.79	0.86	4.42	9.51	10.57
672/49X/05	452.50	30.01	6.07	2.23	0.24	-	1.96	0.51	0.02	0.01	4.94	4.19	0.77	5.48	23.57	6.32
672/49X/05	452.50	29.82	6.22	2.17	0.29	-	1.94	0.59	-	0.06	4.80	4.11	0.88	4.66	20.17	6.89
672/49X/05	452.50	30.18	5.84	1.85	0.28	-	1.85	0.58	0.01	0.10	5.17	3.70	0.87	4.24	19.52	9.11
672/49X/05	452.50	30.05	6.03	2.10	0.27	-	2.02	0.46	-	0.04	4.98	4.13	0.73	5.65	20.14	8.68
672/51X/01	466.05	29.86	6.25	1.06	0.29	-	2.44	0.81	0.01	0.04	4.78	3.50	1.10	3.17	22.35	10.09
672/51X/01	466.05	29.73	6.21	1.55	0.28	-	3.10	0.54	0.02	0.04	4.79	4.65	0.84	5.56	27.23	-1.08
672/51X/01	466.05	30.02	6.10	1.49	0.17	-	2.86	0.44	0.01	0.01	4.92	4.35	0.62	7.02	23.71	9.35
672/51X/01	466.05	29.64	6.48	1.29	0.20	-	2.66	0.80	0.01	0.02	4.58	3.94	1.00	3.95	31.01	9.37
672/51X/01	466.05	29.87	6.11	1.75	0.22	-	2.88	0.52	-	0.03	4.89	4.63	0.74	6.27	27.85	0.58
672/51X/01	466.05	29.91	6.09	1.45	0.29	-	2.75	0.47	-	0.12	4.91	4.20	0.76	5.49	26.16	8.50
672/51X/01	466.05	29.72	6.24	1.12	0.32	-	2.35	1.06	0.01	0.06	4.76	3.47	1.39	2.50	20.09	0.82
672/51X/01	466.05	30.06	5.97	1.28	0.25	-	2.76	0.66	0.01	-	5.04	4.03	0.92	4.38	25.27	1.61
672/51X/01	466.05	29.87	6.17	1.34	0.24	-	3.06	0.52	-	0.04	4.84	4.40	0.76	5.75	18.96	4.78
672/51X/01	466.05	29.79	6.21	1.14	0.29	-	2.89	0.66	0.02	0.08	4.80	4.03	0.97	4.17	22.46	5.52
672/51X/01	466.05	29.90	6.11	1.27	0.21	-	2.65	0.76	0.01	0.06	4.90	3.92	0.98	3.99	19.59	4.95
672/51X/01	466.05	29.89	6.09	1.31	0.32	-	3.28	0.45	0.01	-	4.91	4.60	0.78	5.85	24.71	-1.27
672/51X/01	466.05	29.82	6.16	1.55	0.18	-	3.23	0.49	-	0.05	4.84	4.78	0.67	7.13	22.52	1.45
672/51X/01	466.05	29.89	6.10	1.45	0.24	-	2.84	0.66	-	0.01	4.90	4.29	0.91	4.74	20.70	0.19
672/51X/01	466.05	30.10	5.97	1.68	0.20	-	2.66	0.44	-	0.02	5.04	4.33	0.64	6.77	20.11	6.76
672/51X/01	466.05	29.98	6.09	1.10	0.21	-	2.13	1.00	0.03	0.04	4.93	3.23	1.24	2.61	19.07	7.40
672/51X/01	466.05	29.89	6.09	1.48	0.32	-	2.70	0.63	0.02	0.03	4.91	4.18	0.96	4.35	22.13	0.15
672/51X/01	466.05	29.97	6.10	1.65	0.25	-	2.58	0.53	-	-	4.92	4.23	0.79	5.37	8.59	4.90
672/51X/01	466.05	30.02	5.98	1.72	0.23	-	2.64	0.57	-	-	5.02	4.36	0.80	5.46	11.07	0.65
672/51X/01	466.05	29.97	6.17	1.38	0.33	-	2.40	0.56	0.01	0.01	4.86	3.78	0.89	4.23	19.24	10.95
672/51X/01	466.05	30.16	5.83	1.44	0.15	-	2.37	0.83	-	0.02	5.17	3.82	0.98	3.90	15.44	1.37
672/51X/01	466.05	29.65	6.38	1.47	0.32	-	2.87	0.63	-	-	4.65	4.33	0.95	4.54	20.21	2.20
672/51X/01	466.05	29.79	6.29	1.13	0.27	-	2.26	0.94	-	0.04	4.74	3.39	1.22	2.79	23.52	8.68
672/51X/01	466.05	30.52	5.44	0.86	0.26	-	1.59	1.15	-	0.11	5.61	2.46	1.41	1.74	14.18	4.99
672/51X/01	466.05	29.79	6.10	1.54	0.24	-	3.24	0.61	-	0.01	4.88	4.78	0.85	5.63	18.40	-5.63
672/51X/01	466.05	29.87	6.16	1.48	0.27	-	2.90	0.52	0.02	0.02	4.85	4.38	0.81	5.42	19.20	2.87
672/51X/01	466.05	29.77	6.21	1.37	0.35	-	2.57	0.70	0.02	0.06	4.79	3.94	1.07	3.67	21.49	3.00

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
672/51X/01	466.05	30.01	6.06	1.41	0.17	-	2.46	0.77	0.01	0.01	4.95	3.87	0.95	4.07	18.10	5.27
672/51X/01	466.05	29.77	6.08	1.66	0.33	-	3.15	0.47	0.01	0.08	4.90	4.81	0.81	5.93	21.15	-4.34
672/51X/01	466.05	29.77	6.23	1.10	0.25	-	2.14	1.07	0.03	0.09	4.78	3.24	1.35	2.39	17.87	6.15
672/51X/01	466.05	30.03	6.09	1.13	0.35	-	2.51	0.60	-	0.02	4.93	3.64	0.95	3.85	18.84	10.46
672/51X/01	466.05	29.91	6.13	1.60	0.27	-	2.89	0.46	-	-	4.88	4.50	0.73	6.13	18.62	2.79
672/51X/01	466.05	30.00	5.72	1.10	0.25	-	2.11	1.17	-	0.27	5.25	3.21	1.43	2.25	14.87	-1.26
672/52X/01	475.05	30.12	5.94	2.10	0.24	-	1.61	0.59	0.02	0.09	5.07	3.71	0.85	4.36	19.51	11.61
672/52X/01	475.05	30.00	6.02	2.46	0.24	-	1.81	0.58	0.01	0.01	4.98	4.27	0.82	5.20	16.95	2.12
672/52X/01	475.05	29.85	6.09	2.96	0.19	-	1.75	0.57	-	0.03	4.90	4.71	0.76	6.16	23.78	-1.97
672/52X/01	475.05	30.12	5.86	2.43	0.20	-	1.73	0.58	0.01	0.06	5.14	4.16	0.79	5.26	21.09	3.24
672/52X/01	475.05	30.10	5.98	2.29	0.23	-	1.72	0.46	0.01	0.07	5.03	4.02	0.70	5.73	18.83	11.84
672/52X/01	475.05	29.83	6.01	2.50	0.31	-	1.88	0.55	-	0.18	4.96	4.38	0.87	5.06	25.14	1.27
672/52X/01	475.05	29.75	6.29	2.32	0.28	-	1.89	0.60	0.02	0.04	4.73	4.21	0.90	4.67	21.50	5.31
672/52X/01	475.05	29.98	6.10	2.00	0.31	-	1.56	0.68	-	0.08	4.91	3.56	0.99	3.61	12.21	11.77
672/52X/01	475.05	30.16	5.91	2.15	0.22	-	1.70	0.54	-	0.08	5.10	3.85	0.76	5.04	10.88	11.45
672/52X/01	475.05	30.06	6.04	2.13	0.25	-	1.72	0.59	-	0.04	4.97	3.84	0.85	4.55	10.03	9.84
672/53X/06	492.10	29.98	5.98	1.71	0.24	-	1.39	1.19	-	0.06	5.01	3.10	1.43	2.17	20.39	1.47
672/53X/06	492.10	29.88	6.23	1.76	0.32	-	0.97	1.13	-	0.05	4.79	2.73	1.46	1.87	20.16	11.09
672/53X/06	492.10	30.03	6.03	0.87	0.30	-	0.28	1.86	0.03	0.10	4.98	1.15	2.19	0.52	16.61	10.77
672/53X/06	492.10	29.79	6.17	2.41	0.29	-	0.98	1.14	0.01	0.02	4.83	3.39	1.44	2.35	20.55	-1.19
672/53X/06	492.10	29.96	6.01	2.02	0.27	-	1.39	0.94	0.01	0.09	4.98	3.41	1.22	2.80	22.61	4.44
672/53X/06	492.10	29.96	5.93	1.90	0.34	-	1.82	0.87	0.01	0.07	5.05	3.72	1.22	3.04	18.04	-2.72
672/53X/06	492.10	30.00	6.08	1.81	0.19	-	1.51	0.98	-	0.03	4.94	3.32	1.18	2.82	20.35	7.63
672/53X/06	492.10	30.20	5.92	1.48	0.30	-	1.27	1.01	-	0.03	5.10	2.75	1.31	2.10	12.77	10.74

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/18H/05	163.53	29.78	6.34	1.48	0.18	-	3.18	0.38	-	0.03	4.70	4.66	0.56	0.12	12.54	10.15
762/18H/05	163.53	28.63	7.23	0.61	0.37	-	1.05	2.28	0.02	0.27	3.96	1.66	2.67	1.61	22.40	6.98
762/18H/05	163.53	28.86	7.11	0.95	0.34	-	2.61	1.27	-	0.15	4.06	3.56	1.60	0.45	21.39	7.27
762/18H/05	163.53	28.86	7.08	0.93	0.26	-	2.00	1.76	0.01	0.11	4.08	2.93	2.03	0.69	13.47	2.98
762/18H/05	163.53	29.25	6.75	1.00	0.30	-	2.14	1.26	-	0.17	4.33	3.14	1.56	0.50	11.51	10.64
762/18H/05	163.53	28.92	7.04	0.80	0.30	-	2.33	1.44	-	0.20	4.11	3.12	1.74	0.56	15.15	9.71
762/18H/05	163.53	29.15	6.85	0.66	0.33	-	1.96	1.52	0.02	0.16	4.26	2.63	1.87	0.71	20.21	10.13
762/18H/05	163.53	29.17	6.87	0.92	0.28	-	2.50	1.24	-	0.08	4.25	3.42	1.53	0.45	16.07	7.36
762/03X/02	181.94	29.86	6.21	1.02	0.18	0.09	1.17	1.42	0.08	0.06	4.81	2.19	1.77	0.81	17.74	9.29
762/03X/02	181.94	29.83	6.22	0.32	0.16	0.10	1.32	1.85	0.06	-	4.79	1.64	2.17	1.32	14.44	4.00
762/03X/02	181.94	29.80	6.27	0.44	0.16	0.11	1.33	1.71	0.08	0.03	4.75	1.77	2.06	1.16	26.68	7.00
762/07X/03	221.66	27.72	8.29	1.02	0.78	0.08	1.39	1.94	0.06	0.05	3.34	2.40	2.85	1.19	24.50	2.79
762/07X/03	221.66	29.94	6.06	1.60	0.19	-	1.79	1.04	0.07	0.02	4.94	3.39	1.31	0.39	18.34	1.13
762/07X/03	221.66	29.96	6.04	1.49	0.18	-	1.85	1.02	0.08	0.05	4.96	3.35	1.28	0.38	19.60	3.20
762/07X/03	221.66	30.03	5.96	1.09	0.25	-	1.74	1.10	0.16	0.05	5.04	2.83	1.50	0.53	18.64	2.88
762/07X/03	221.66	30.05	5.94	1.30	0.23	-	1.82	0.93	0.13	0.11	5.06	3.12	1.29	0.41	19.84	6.25
762/08X/04	232.00	30.64	5.45	0.88	0.23	-	1.33	1.06	0.09	0.03	5.62	2.22	1.39	0.63	20.29	9.93
762/08X/04	232.00	29.79	6.20	1.25	0.33	-	1.68	1.04	0.19	0.06	4.80	2.93	1.56	0.53	23.44	3.51
762/08X/04	232.00	29.89	6.08	1.47	0.23	-	1.66	1.10	0.15	0.04	4.92	3.13	1.48	0.47	22.65	0.50
762/08X/04	232.00	30.00	6.02	1.30	0.19	-	1.65	1.12	0.15	0.02	4.99	2.94	1.47	0.50	23.01	2.54
762/11X/01	256.46	30.21	5.70	1.21	0.25	-	1.69	1.02	0.04	0.18	5.30	2.90	1.31	0.45	15.73	6.48
762/11X/01	256.46	29.52	6.60	0.97	0.25	-	1.83	1.27	0.08	0.05	4.48	2.79	1.60	0.57	21.39	10.98
762/11X/01	256.46	29.73	6.23	1.32	0.18	-	2.07	1.13	0.06	0.08	4.77	3.39	1.37	0.40	23.04	2.96
762/11X/01	256.46	31.98	4.05	1.03	0.16	-	1.72	0.35	0.06	0.02	7.90	2.75	0.57	0.21	11.64	4.77
762/11X/01	256.46	29.54	6.47	1.37	0.21	-	2.59	0.85	0.07	0.08	4.56	3.96	1.12	0.28	20.78	5.60
762/11X/01	256.46	29.47	6.27	1.88	0.24	-	3.06	0.71	0.06	0.12	4.70	4.93	1.01	0.20	19.57	-8.17
762/11X/01	256.46	30.70	5.22	1.33	0.23	-	1.81	0.77	0.08	0.08	5.88	3.14	1.08	0.34	11.80	-0.22
762/11X/01	256.46	29.56	6.26	1.37	0.48	-	1.92	1.11	0.09	0.11	4.72	3.29	1.69	0.51	11.34	-4.40
762/11X/01	256.46	29.36	6.67	1.24	0.27	-	1.88	1.16	0.11	0.12	4.40	3.11	1.54	0.50	19.64	9.47
762/12X/04	270.77	29.45	6.59	1.03	0.20	-	2.08	1.32	0.09	0.03	4.47	3.11	1.61	0.52	21.96	4.48
762/12X/04	270.77	29.33	6.57	1.57	0.22	-	2.67	0.96	0.05	0.08	4.46	4.24	1.23	0.29	18.30	-0.77
762/12X/04	270.77	29.01	6.85	1.36	0.25	-	3.56	0.81	0.04	0.10	4.23	4.92	1.10	0.22	16.60	-2.47
762/14X/01	284.48	29.13	6.75	1.49	0.23	-	3.52	0.54	0.07	0.18	4.32	5.01	0.84	0.17	22.57	3.56
762/15X/02	296.02	29.77	6.22	0.93	0.17	0.10	2.44	1.06	0.05	0.05	4.79	3.37	1.39	0.41	30.11	1.99
762/15X/02	296.02	29.78	6.20	0.71	0.19	0.08	2.18	1.24	0.07	0.08	4.81	2.89	1.59	0.55	29.24	3.35

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/18X/01	322.20	29.29	6.39	2.53	0.20	-	2.34	1.11	0.06	0.02	4.58	4.87	1.37	0.28	26.01	-15.75
762/19X/03	335.00	29.62	6.48	1.08	0.19	0.11	2.52	0.81	0.06	0.04	4.57	3.60	1.17	0.33	28.24	9.82
762/19X/03	335.00	29.49	6.41	1.43	0.22	0.11	2.70	0.67	0.13	0.13	4.60	4.14	1.14	0.28	25.43	1.80
762/19X/03	335.00	29.66	6.32	1.61	0.17	0.10	3.50	0.29	0.02	0.04	4.69	5.11	0.58	0.11	21.35	1.50
762/19X/03	335.00	29.39	6.40	1.70	0.22	0.12	2.81	0.78	0.12	0.08	4.59	4.51	1.23	0.27	19.19	-7.05
762/19X/03	335.00	29.55	6.36	1.53	0.22	0.09	2.73	0.69	0.13	0.08	4.65	4.26	1.13	0.26	24.31	-1.30
762/19X/03	335.00	29.61	6.16	2.06	0.19	0.11	2.95	0.54	0.11	0.05	4.80	5.01	0.95	0.19	17.37	-9.88
762/19X/03	335.00	29.70	6.20	2.08	0.17	0.10	3.05	0.36	0.05	0.04	4.79	5.13	0.68	0.13	13.88	-3.91
762/19X/03	335.00	29.62	6.28	2.01	0.18	0.09	3.12	0.46	0.04	-	4.72	5.13	0.77	0.15	22.62	-5.90
762/19X/03	335.00	29.52	6.35	1.91	0.19	0.09	3.18	0.47	0.07	0.04	4.65	5.10	0.81	0.16	22.84	-4.89
762/19X/03	335.00	29.55	6.34	1.66	0.18	0.12	3.14	0.60	0.08	0.02	4.66	4.79	0.98	0.20	19.83	-6.00
762/19X/03	335.00	29.51	6.40	2.02	0.20	0.10	3.53	0.29	0.01	0.01	4.61	5.55	0.60	0.11	28.58	-5.01
762/19X/03	335.00	29.13	6.53	1.82	0.24	0.10	3.04	0.85	0.13	0.14	4.46	4.86	1.31	0.27	25.55	-10.85
762/19X/03	335.00	29.61	6.27	1.75	0.18	0.11	3.21	0.55	0.04	0.02	4.72	4.96	0.88	0.18	25.24	-6.36
762/20X/02	343.59	29.47	6.19	1.41	0.33	-	2.96	0.51	0.18	0.37	4.76	4.37	1.02	0.23	27.87	2.51
762/20X/02	343.59	29.53	6.29	1.93	0.19	-	2.81	0.80	0.10	0.03	4.70	4.75	1.09	0.23	22.09	-8.74
762/21X/02	352.60	30.36	5.72	1.09	0.21	-	2.34	0.67	0.06	0.03	5.31	3.42	0.93	0.27	23.81	8.73
762/21X/02	352.60	30.09	5.88	1.08	0.20	-	1.95	1.08	0.11	0.05	5.11	3.03	1.39	0.46	19.29	2.10
762/21X/02	352.60	30.83	4.95	0.99	0.25	-	1.56	0.94	0.08	0.25	6.23	2.55	1.27	0.50	27.45	2.09
762/21X/02	352.60	29.90	6.13	1.34	0.21	-	2.22	0.80	0.07	0.10	4.88	3.56	1.08	0.30	21.21	8.96
762/21X/02	352.60	29.79	6.31	1.31	0.20	-	2.46	0.79	0.04	0.03	4.72	3.77	1.03	0.27	16.70	8.72
762/21X/02	352.60	30.46	5.53	1.31	0.16	-	2.36	0.67	0.07	0.03	5.51	3.66	0.89	0.24	19.11	2.13
762/21X/02	352.60	29.70	6.31	1.34	0.17	-	2.28	1.02	0.07	0.05	4.70	3.62	1.26	0.35	24.26	3.71
762/22X/04	365.10	29.92	5.97	2.35	0.22	-	3.29	0.17	-	-	5.02	5.64	0.39	0.07	21.41	-7.11
762/22X/04	365.10	29.46	6.38	1.73	0.22	-	1.98	1.26	0.17	0.01	4.62	3.70	1.64	0.44	16.81	-8.75
762/22X/04	365.10	29.41	6.37	1.38	0.26	-	2.46	1.16	0.17	0.08	4.62	3.84	1.59	0.41	23.77	-8.15
762/22X/04	365.10	29.70	6.10	2.08	0.28	-	2.56	0.50	0.09	0.17	4.87	4.65	0.87	0.19	22.73	-1.75
762/23X/02	371.90	29.70	6.18	0.64	0.20	0.11	2.47	1.31	0.08	0.05	4.80	3.11	1.70	0.55	21.92	-4.17
762/23X/02	371.90	29.84	6.31	0.96	0.17	0.12	2.81	0.63	0.03	0.01	4.73	3.77	0.95	0.25	22.41	11.68
762/23X/02	371.90	29.91	6.17	0.64	0.21	0.10	1.84	1.15	0.12	0.07	4.85	2.48	1.58	0.64	19.33	10.53
762/23X/02	371.90	29.72	6.39	0.50	0.16	0.11	1.96	1.39	0.05	0.02	4.65	2.47	1.71	0.69	26.44	8.78
762/23X/02	371.90	29.81	6.26	0.91	0.16	0.11	3.30	0.57	0.03	0.02	4.76	4.21	0.86	0.20	19.88	5.75
762/23X/02	371.90	29.79	6.21	0.83	0.22	0.13	2.94	0.73	0.03	0.07	4.80	3.77	1.11	0.30	29.13	4.73
762/23X/02	371.90	29.59	6.20	0.52	0.19	0.10	1.62	2.01	0.05	0.07	4.77	2.14	2.35	1.10	23.83	-8.34
762/24X/01	379.31	29.71	6.20	1.93	0.19	-	2.58	0.77	0.02	0.03	4.79	4.51	0.98	0.22	16.51	-3.75
762/24X/01	379.31	29.72	6.18	1.95	0.15	-	2.79	0.65	-	0.07	4.81	4.74	0.80	0.17	16.56	-1.24
762/24X/01	379.31	30.03	6.00	1.46	0.15	-	2.29	0.84	0.03	0.03	5.01	3.74	1.02	0.27	12.88	4.08

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/24X/01	379.31	30.04	6.07	1.59	0.18	-	2.56	0.51	-	0.04	4.95	4.15	0.69	0.17	13.78	10.44
762/24X/01	379.31	29.79	6.27	1.60	0.20	-	2.67	0.65	0.01	0.01	4.75	4.27	0.86	0.20	16.63	4.96
762/24X/01	379.31	29.79	6.22	2.10	0.21	-	2.99	0.25	0.01	0.06	4.79	5.09	0.47	0.09	14.60	4.08
762/24X/01	379.31	29.69	6.29	2.14	0.21	-	2.80	0.41	0.03	0.04	4.72	4.94	0.65	0.13	17.73	1.71
762/24X/01	379.31	30.00	6.00	2.15	0.20	-	3.09	0.11	0.02	0.03	5.00	5.24	0.33	0.06	15.62	2.26
762/24X/01	379.31	29.74	6.35	2.24	0.19	-	3.03	0.15	-	0.01	4.69	5.27	0.35	0.07	16.06	6.57
762/24X/01	379.31	29.73	6.30	1.67	0.20	-	2.50	0.74	0.03	0.02	4.72	4.17	0.97	0.23	15.53	3.34
762/24X/01	379.31	29.89	6.11	1.52	0.20	-	2.45	0.70	0.03	0.10	4.89	3.97	0.93	0.23	14.60	6.54
762/24X/01	379.31	29.78	6.15	1.96	0.17	-	2.87	0.57	0.01	0.04	4.84	4.82	0.75	0.16	12.87	-2.15
762/24X/01	379.31	29.79	6.30	2.23	0.14	-	3.18	0.11	-	-	4.73	5.41	0.25	0.05	9.42	6.55
762/24X/01	379.31	29.95	6.01	2.17	0.20	-	3.29	0.14	-	0.02	4.99	5.46	0.34	0.06	12.99	-1.84
762/24X/01	379.31	29.64	6.37	1.97	0.24	-	2.66	0.48	0.02	0.07	4.65	4.63	0.74	0.16	14.02	5.25
762/24X/01	379.31	29.69	6.26	2.37	0.19	-	2.82	0.36	-	0.05	4.74	5.18	0.56	0.11	11.01	0.22
762/24X/01	379.31	29.77	6.21	1.20	0.20	-	2.01	1.23	0.03	0.05	4.80	3.21	1.46	0.45	13.06	2.05
762/24X/01	379.31	29.70	6.16	2.76	0.18	-	3.30	0.13	-	0.02	4.82	6.06	0.30	0.05	10.13	-7.23
762/24X/01	379.31	30.02	6.09	2.19	0.18	-	2.83	0.09	0.01	0.03	4.93	5.02	0.28	0.06	8.14	9.47
762/24X/01	379.31	29.82	6.03	2.26	0.22	-	3.57	0.12	0.01	0.02	4.95	5.83	0.35	0.06	14.39	-7.45
762/24X/01	379.31	29.97	6.04	1.67	0.19	-	3.28	0.27	0.01	0.05	4.96	4.95	0.47	0.09	14.43	3.39
762/24X/01	379.31	30.07	6.01	1.81	0.19	-	3.20	0.11	0.02	0.01	5.00	5.02	0.32	0.06	10.06	6.61
762/24X/01	379.31	29.81	6.21	2.08	0.16	-	3.49	0.09	-	0.02	4.80	5.57	0.25	0.05	14.31	2.56
762/24X/01	379.31	30.04	5.96	1.66	0.23	-	3.42	0.14	-	0.04	5.04	5.08	0.37	0.07	13.46	3.13
762/24X/01	379.31	29.88	6.07	1.80	0.19	-	2.38	0.71	0.03	0.08	4.92	4.19	0.93	0.22	17.80	1.48
762/24X/01	379.31	29.83	6.11	1.89	0.16	-	2.56	0.60	0.01	0.11	4.88	4.45	0.78	0.18	14.68	3.43
762/24X/01	379.31	29.94	6.08	2.02	0.19	-	2.93	0.16	0.03	0.10	4.93	4.94	0.38	0.08	11.97	8.50
762/24X/01	379.31	29.78	6.16	1.77	0.21	-	2.84	0.58	0.03	0.05	4.83	4.61	0.81	0.18	13.74	-0.33
762/24X/01	379.31	29.62	6.41	2.12	0.23	-	3.49	0.11	-	-	4.62	5.62	0.35	0.06	15.54	1.65
762/24X/01	379.31	29.80	6.19	2.07	0.19	-	3.41	0.13	-	0.03	4.81	5.48	0.33	0.06	17.81	1.53
762/24X/01	379.31	29.83	6.08	2.23	0.16	-	3.57	0.11	0.01	0.03	4.91	5.80	0.28	0.05	18.84	-3.99
762/24X/01	379.31	29.67	6.31	2.02	0.20	-	3.62	0.14	-	0.03	4.71	5.64	0.34	0.06	18.00	0.23
762/24X/01	379.31	29.87	6.07	1.46	0.20	-	2.87	0.67	0.02	0.07	4.92	4.33	0.89	0.20	15.17	0.57
762/24X/01	379.31	29.68	6.28	1.47	0.22	-	2.53	0.86	0.01	0.09	4.73	3.99	1.09	0.27	16.23	3.03
762/24X/01	379.31	29.72	6.24	3.20	0.22	-	2.34	0.12	-	0.05	4.76	5.54	0.34	0.06	9.27	1.20
762/24X/01	379.31	29.84	6.24	2.69	0.21	-	2.49	0.11	-	0.04	4.78	5.17	0.32	0.06	14.68	7.95
762/24X/01	379.31	29.93	5.93	3.26	0.19	-	2.51	0.11	-	0.03	5.04	5.78	0.30	0.05	10.25	-6.58
762/24X/01	379.31	29.56	6.29	1.57	0.22	-	2.50	0.95	0.05	0.13	4.70	4.06	1.22	0.30	16.37	-1.18
762/24X/01	379.31	29.97	6.10	2.06	0.13	-	2.69	0.35	0.01	0.03	4.91	4.75	0.49	0.10	15.21	7.03
762/24X/01	379.31	29.88	6.25	2.20	0.19	-	2.93	0.08	0.02	0.02	4.78	5.12	0.28	0.06	12.91	10.21
762/24X/01	379.31	29.92	6.08	2.05	0.20	-	2.97	0.18	0.01	0.09	4.92	5.03	0.39	0.08	10.58	6.22
762/24X/01	379.31	29.68	6.25	2.04	0.19	-	2.48	0.72	0.04	0.05	4.75	4.51	0.94	0.21	16.52	-1.59
762/24X/01	379.31	29.79	6.22	2.22	0.22	-	2.81	0.28	0.01	0.04	4.79	5.03	0.52	0.10	16.45	3.42
762/24X/01	379.31	29.94	6.10	2.05	0.19	-	2.72	0.32	0.01	0.05	4.91	4.77	0.52	0.11	15.92	5.95
762/24X/01	379.31	29.95	6.10	1.73	0.22	-	2.74	0.43	0.01	0.04	4.91	4.47	0.67	0.15	14.06	5.63
762/24X/01	379.31	29.53	6.33	2.90	0.23	-	2.97	0.24	0.01	0.03	4.67	5.87	0.48	0.08	15.00	-7.09



Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/24X/01	379.31	29.85	6.06	2.29	0.19	-	2.57	0.53	0.03	0.02	4.92	4.86	0.75	0.15	14.85	-4.18
762/24X/01	379.31	29.82	6.22	2.52	0.20	-	2.82	0.10	-	0.03	4.79	5.34	0.30	0.06	9.42	5.31
762/24X/01	379.31	29.91	6.09	1.02	0.24	-	2.19	1.06	0.04	0.06	4.91	3.20	1.34	0.42	11.88	4.61
762/25X/05	394.80	29.72	6.34	2.14	0.24	-	3.07	0.18	0.02	-	4.68	5.21	0.43	0.08	23.90	4.42
762/25X/05	394.80	29.65	6.27	1.48	0.16	-	2.76	0.98	0.01	0.02	4.73	4.24	1.15	0.27	20.36	-3.76
762/25X/05	394.80	29.70	6.44	1.89	0.25	-	3.09	0.19	0.01	0.01	4.61	4.99	0.45	0.09	20.96	9.68
762/26X/05	404.45	29.55	6.29	2.05	0.31	-	3.13	0.46	0.02	0.06	4.70	5.18	0.80	0.15	23.81	-6.29
762/26X/05	404.45	29.63	6.18	2.10	0.34	-	3.20	0.43	0.02	0.03	4.80	5.31	0.79	0.15	21.98	-9.83
762/26X/05	404.45	29.72	6.08	1.94	0.17	-	2.48	1.04	-	0.01	4.89	4.41	1.21	0.27	20.00	-10.78
762/26X/05	404.45	29.76	6.09	2.58	0.25	-	1.93	0.68	0.10	0.04	4.88	4.51	1.03	0.23	22.83	-6.75
762/26X/05	404.45	29.88	6.23	1.80	0.18	-	2.55	0.49	0.05	-	4.80	4.35	0.72	0.17	19.79	7.53
762/26X/05	404.45	29.89	6.05	3.24	0.16	-	1.58	0.53	0.01	0.03	4.94	4.82	0.69	0.14	7.66	-1.96
762/26X/05	404.45	29.71	6.08	2.26	0.18	-	2.47	0.82	0.06	0.02	4.89	4.73	1.06	0.22	10.18	-10.95
762/26X/05	404.45	29.82	5.95	2.32	0.23	-	2.47	0.68	0.07	0.04	5.02	4.80	0.98	0.20	20.75	-11.43
762/26X/05	404.45	29.67	6.29	2.22	0.21	-	3.01	0.32	0.02	0.04	4.72	5.24	0.55	0.11	13.57	-0.38
762/26X/05	404.45	29.46	6.35	2.06	0.23	-	2.83	0.78	0.04	0.04	4.64	4.89	1.05	0.21	27.72	-8.42
762/26X/05	404.45	29.86	6.02	2.02	0.16	-	3.69	0.23	-	-	4.96	5.72	0.39	0.07	17.81	-7.30
762/26X/05	404.45	29.94	6.04	1.92	0.12	-	3.47	0.22	0.01	0.01	4.95	5.39	0.35	0.06	21.04	-0.37
762/26X/05	404.45	29.70	6.29	1.68	0.18	-	3.14	0.50	0.04	0.02	4.72	4.82	0.72	0.15	23.40	0.72
762/26X/05	404.45	29.73	6.24	1.79	0.20	-	3.26	0.40	0.04	0.01	4.77	5.05	0.64	0.13	23.30	-1.28
762/26X/05	404.45	29.64	6.29	1.60	0.21	-	3.22	0.61	0.06	-	4.71	4.82	0.88	0.18	20.12	-4.38
762/26X/05	404.45	30.02	5.98	1.85	0.26	-	2.85	0.31	0.03	0.03	5.02	4.69	0.60	0.13	24.77	2.00
762/26X/05	404.45	29.75	6.22	2.00	0.17	-	3.27	0.33	0.02	0.02	4.78	5.27	0.52	0.10	14.16	-1.20
762/26X/05	404.45	29.88	6.13	1.84	0.15	-	3.03	0.38	0.06	0.01	4.87	4.88	0.59	0.12	13.69	1.29
762/26X/05	404.45	29.50	6.41	2.20	0.20	-	3.55	0.29	0.03	-	4.60	5.75	0.52	0.09	24.70	-5.47
762/26X/05	404.45	29.17	6.71	2.35	0.22	-	2.91	0.66	0.07	0.01	4.35	5.27	0.94	0.18	24.47	-6.02
762/28X/01	412.31	29.68	6.47	3.18	0.20	-	1.72	0.27	0.02	-	4.59	4.89	0.49	0.10	8.43	10.19
762/29X/01	422.78	30.32	5.72	2.47	0.14	-	2.22	0.28	0.01	0.01	5.30	4.69	0.43	0.09	11.14	3.35
762/29X/01	422.78	30.36	5.77	1.14	0.17	-	2.04	0.84	0.01	0.01	5.26	3.18	1.02	0.32	8.67	10.58
762/29X/01	422.78	30.20	5.85	2.09	0.20	-	2.74	0.18	-	0.02	5.16	4.83	0.38	0.08	6.74	4.95
762/29X/01	422.78	30.14	5.85	1.86	0.18	-	2.57	0.54	-	0.02	5.15	4.43	0.71	0.16	10.48	0.14
762/29X/01	422.78	30.01	6.11	1.67	0.19	-	2.68	0.43	0.01	-	4.91	4.35	0.63	0.15	8.45	8.91
762/29X/01	422.78	30.35	5.72	1.93	0.17	-	2.83	0.17	0.01	-	5.31	4.76	0.35	0.07	10.65	4.71
762/29X/01	422.78	29.89	6.25	1.54	0.20	-	2.39	0.64	0.05	-	4.78	3.93	0.88	0.22	10.84	9.82
762/29X/01	422.78	30.16	5.91	1.62	0.19	-	2.40	0.59	0.02	0.01	5.10	4.02	0.80	0.20	12.31	5.51
762/29X/01	422.78	31.48	4.53	0.71	0.12	-	1.50	0.94	0.02	0.05	6.95	2.20	1.07	0.49	8.43	5.28
762/29X/01	422.78	30.33	5.57	1.48	0.16	-	2.33	0.67	0.01	0.15	5.44	3.81	0.84	0.22	8.71	4.37
762/29X/01	422.78	30.59	5.32	1.32	0.15	-	2.13	0.78	0.01	0.11	5.74	3.45	0.94	0.27	10.63	1.81
762/29X/01	422.78	30.25	5.75	1.60	0.15	-	2.29	0.75	0.02	0.01	5.26	3.90	0.92	0.24	10.74	0.29

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/29X/01	422.78	30.24	5.81	1.57	0.20	-	2.36	0.62	-	0.02	5.21	3.93	0.82	0.21	13.50	4.55
762/29X/01	422.78	30.15	5.89	1.47	0.18	-	2.02	0.92	0.02	-	5.12	3.49	1.11	0.32	9.07	3.10
762/29X/01	422.78	30.19	5.88	1.21	0.24	-	1.76	0.96	0.02	0.06	5.14	2.98	1.22	0.41	8.67	9.81
762/29X/01	422.78	29.98	6.07	1.55	0.19	-	2.52	0.69	0.01	0.01	4.94	4.07	0.90	0.22	10.91	3.67
762/29X/01	422.78	30.05	6.01	1.59	0.17	-	2.42	0.66	0.01	0.03	5.00	4.01	0.84	0.21	8.52	6.29
762/29X/01	422.78	30.01	6.04	1.76	0.15	-	2.58	0.59	0.01	0.01	4.97	4.33	0.75	0.17	7.51	3.72
762/29X/01	422.78	30.12	5.95	1.80	0.11	-	2.85	0.40	0.01	-	5.06	4.64	0.52	0.11	10.34	4.58
762/29X/01	422.78	30.06	5.96	1.69	0.18	-	2.36	0.70	0.01	0.02	5.04	4.05	0.89	0.22	11.37	2.77
762/29X/01	422.78	30.20	5.88	1.13	0.19	-	1.85	1.05	0.02	0.02	5.13	2.98	1.26	0.42	15.29	7.34
762/29X/01	422.78	29.84	6.27	2.35	0.20	-	2.54	0.26	0.01	0.01	4.76	4.89	0.47	0.10	13.49	7.79
762/29X/01	422.78	30.15	5.82	1.69	0.16	-	1.95	0.95	0.02	0.02	5.18	3.64	1.13	0.31	14.06	-1.11
762/29X/01	422.78	29.74	6.38	1.61	0.22	-	2.72	0.54	-	0.01	4.66	4.33	0.76	0.18	14.86	9.13
762/29X/01	422.78	29.84	6.26	1.31	0.24	-	1.85	1.08	0.02	0.02	4.77	3.16	1.33	0.42	19.88	7.61
762/29X/01	422.78	29.78	6.09	1.28	0.20	-	2.52	1.16	0.01	0.02	4.89	3.79	1.37	0.36	19.21	-6.41
762/29X/01	422.78	30.17	5.72	1.36	0.10	-	1.96	1.30	-	-	5.27	3.32	1.40	0.42	11.14	-6.49
762/29X/01	422.78	29.77	6.27	1.78	0.17	-	2.16	0.88	0.01	0.02	4.75	3.95	1.05	0.27	10.20	4.00
762/29X/01	422.78	29.49	6.36	2.33	0.19	-	2.66	0.80	-	-	4.63	4.99	0.99	0.20	12.31	-8.78
762/30X/01	431.90	29.94	6.20	1.78	0.48	-	0.99	0.82	0.09	0.04	4.83	2.76	1.39	0.50	14.76	12.64
762/31X/03	444.10	29.98	5.98	1.71	0.19	-	2.39	0.80	0.03	-	5.01	4.10	1.02	0.25	20.27	-2.45
762/31X/03	444.10	29.88	6.04	2.01	0.21	-	2.07	0.85	0.07	-	4.94	4.08	1.13	0.28	22.87	-4.69
762/31X/03	444.10	29.31	6.53	2.38	0.24	-	3.04	0.60	0.02	0.01	4.49	5.42	0.86	0.16	24.40	-8.34
762/31X/03	444.10	29.74	6.36	1.52	0.18	-	2.49	0.78	0.02	-	4.67	4.00	0.98	0.24	24.32	6.73
762/31X/03	444.10	29.73	6.09	1.95	0.17	-	3.00	0.72	0.02	0.01	4.88	4.96	0.91	0.18	24.47	-9.92
762/31X/03	444.10	30.16	5.94	1.12	0.25	-	1.97	0.86	0.07	0.02	5.08	3.10	1.18	0.38	23.24	9.24
762/31X/03	444.10	30.00	5.97	1.54	0.19	-	2.36	0.84	0.04	0.01	5.02	3.90	1.07	0.27	20.63	-0.92
762/31X/03	444.10	29.72	6.11	1.83	0.21	-	2.35	1.01	0.05	0.03	4.87	4.18	1.26	0.30	25.11	-8.60
762/31X/03	444.10	30.01	6.05	1.37	0.20	-	2.42	0.77	0.04	0.01	4.96	3.78	1.01	0.27	22.89	4.55
762/31X/03	444.10	29.79	6.26	1.57	0.19	-	2.56	0.75	0.01	0.01	4.76	4.12	0.95	0.23	24.03	4.22
762/32X/03	453.30	29.58	6.24	3.05	0.34	-	1.74	0.57	0.05	0.09	4.74	4.80	0.95	0.20	11.57	-5.65
762/33X/02	462.32	31.46	4.59	1.23	0.13	-	1.63	0.57	0.05	0.01	6.85	2.86	0.75	0.26	12.09	5.48
762/33X/02	462.32	29.90	6.18	1.53	0.21	-	2.50	0.65	0.06	-	4.84	4.03	0.93	0.23	18.45	5.04
762/33X/02	462.32	29.78	6.15	2.30	0.19	-	3.16	0.30	0.01	-	4.84	5.46	0.49	0.09	14.38	-4.71
762/33X/02	462.32	29.91	6.05	1.69	0.23	-	2.12	0.85	0.04	0.05	4.94	3.82	1.12	0.29	15.53	0.57
762/33X/02	462.32	29.88	6.24	1.64	0.25	-	2.14	0.69	0.02	0.02	4.79	3.78	0.96	0.25	16.76	9.66
762/33X/02	462.32	29.88	6.23	1.34	0.22	-	1.88	0.98	0.05	0.03	4.80	3.22	1.24	0.39	21.10	9.64
762/33X/02	462.32	29.82	6.24	1.74	0.19	-	2.78	0.47	0.03	0.03	4.78	4.52	0.69	0.15	16.12	5.99
762/33X/02	462.32	29.70	6.31	1.39	0.22	-	2.38	0.89	0.07	0.04	4.71	3.77	1.18	0.31	15.43	3.48
762/33X/02	462.32	29.79	6.26	1.54	0.17	-	2.39	0.83	0.02	0.03	4.76	3.94	1.02	0.26	13.34	5.31
762/33X/02	462.32	29.86	6.06	1.43	0.22	-	2.50	0.86	0.04	0.06	4.92	3.93	1.12	0.29	11.24	-0.84

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/33X/02	462.32	29.95	6.11	1.55	0.20	-	2.34	0.77	-	0.01	4.90	3.89	0.97	0.25	15.72	4.85
762/33X/02	462.32	30.05	5.97	1.74	0.20	-	2.21	0.73	0.05	-	5.03	3.95	0.98	0.25	15.96	0.96
762/33X/02	462.32	29.96	6.15	1.68	0.19	-	2.35	0.64	0.01	-	4.87	4.02	0.85	0.21	14.51	7.64
762/33X/02	462.32	30.24	5.87	1.56	0.18	-	2.26	0.54	0.04	0.02	5.16	3.82	0.77	0.20	9.45	10.05
762/33X/02	462.32	30.09	5.94	1.52	0.15	-	2.23	0.83	0.04	0.01	5.07	3.75	1.01	0.27	8.36	3.15
762/33X/02	462.32	29.76	6.32	1.35	0.21	-	2.54	0.80	-	0.03	4.71	3.89	1.01	0.26	15.71	7.54
762/33X/02	462.32	29.65	6.32	1.57	0.20	-	2.80	0.73	0.02	0.06	4.69	4.36	0.95	0.22	13.84	1.83
762/33X/02	462.32	29.44	6.37	2.33	0.23	-	3.03	0.58	0.02	0.04	4.62	5.36	0.83	0.16	19.12	-8.91
762/33X/02	462.32	29.60	6.41	1.89	0.22	-	2.87	0.52	0.02	0.04	4.62	4.76	0.76	0.16	15.28	2.73
762/33X/02	462.32	29.87	6.23	1.55	0.19	-	2.48	0.65	0.04	0.01	4.80	4.04	0.88	0.22	19.32	7.68
762/33X/02	462.32	29.90	6.08	1.44	0.20	-	2.25	0.97	0.05	-	4.92	3.69	1.22	0.33	17.35	-0.66
762/33X/02	462.32	30.31	5.76	1.10	0.19	-	2.00	0.93	0.04	0.02	5.27	3.10	1.16	0.38	14.60	6.62
762/33X/02	462.32	30.18	5.83	1.28	0.16	-	2.20	0.95	0.02	0.01	5.17	3.49	1.12	0.32	16.73	1.94
762/33X/02	462.32	29.61	6.37	1.63	0.24	-	2.66	0.79	0.04	0.01	4.65	4.29	1.07	0.25	20.91	-0.74
762/33X/02	462.32	29.71	6.39	1.45	0.20	-	2.37	0.82	0.05	0.01	4.65	3.82	1.08	0.28	22.60	7.09
762/33X/02	462.32	29.71	6.27	1.57	0.25	-	2.14	0.89	0.07	0.07	4.74	3.71	1.21	0.33	16.29	3.64
762/33X/02	462.32	29.76	6.18	2.11	0.21	-	2.82	0.51	0.02	0.01	4.81	4.92	0.74	0.15	15.05	-3.13
762/33X/02	462.32	29.94	6.05	1.81	0.22	-	2.55	0.59	0.02	0.02	4.95	4.36	0.82	0.19	14.58	1.12
762/33X/02	462.32	29.98	6.06	1.44	0.21	-	2.52	0.64	0.04	0.06	4.95	3.96	0.89	0.23	11.95	6.42
762/33X/02	462.32	29.75	6.19	1.50	0.16	-	2.41	0.93	0.07	0.05	4.80	3.92	1.16	0.30	14.53	0.07
762/33X/02	462.32	30.08	6.01	1.34	0.17	-	2.45	0.75	0.01	-	5.00	3.80	0.93	0.24	12.10	6.42
762/33X/02	462.32	29.97	6.08	1.48	0.21	-	2.26	0.73	0.03	0.05	4.93	3.74	0.98	0.26	17.55	7.85
762/33X/02	462.32	29.87	6.15	1.34	0.26	-	2.39	0.83	0.02	0.04	4.85	3.73	1.11	0.30	19.48	3.93
762/33X/02	462.32	29.80	6.13	1.51	0.19	-	2.40	0.97	0.05	0.02	4.86	3.91	1.21	0.31	18.12	-2.76
762/33X/02	462.32	29.71	6.31	1.60	0.21	-	2.62	0.73	0.05	-	4.71	4.22	0.98	0.23	18.27	2.15
762/33X/02	462.32	29.80	6.30	1.62	0.19	-	2.57	0.62	0.03	0.01	4.73	4.18	0.84	0.20	23.57	7.61
762/33X/02	462.32	29.69	6.15	2.07	0.21	-	3.55	0.28	0.02	0.05	4.83	5.62	0.51	0.09	25.25	-6.45
762/33X/02	462.32	29.88	6.19	1.56	0.23	-	2.81	0.52	0.03	-	4.83	4.37	0.77	0.18	26.55	4.68
762/33X/02	462.32	29.65	6.28	1.65	0.23	-	2.78	0.73	0.06	0.04	4.72	4.43	1.01	0.23	24.02	-2.01
762/34X/01	470.21	30.39	5.51	1.30	0.20	-	2.12	0.89	0.10	0.04	5.52	3.42	1.19	0.35	16.67	-4.19
762/34X/01	470.21	30.43	5.59	1.07	0.23	-	1.76	0.95	0.10	0.04	5.44	2.83	1.28	0.45	14.23	4.68
762/34X/01	470.21	29.58	6.36	1.66	0.20	-	2.71	0.66	0.03	0.14	4.65	4.37	0.89	0.20	14.23	5.65
762/34X/01	470.21	29.76	6.38	2.57	0.17	-	2.50	0.17	0.01	-	4.66	5.08	0.36	0.07	20.71	10.34
762/34X/01	470.21	29.92	6.16	2.37	0.19	-	2.40	0.32	0.01	0.01	4.86	4.77	0.53	0.11	17.64	5.92
762/34X/01	470.21	29.94	6.11	1.96	0.20	-	2.44	0.50	0.02	0.02	4.90	4.40	0.72	0.16	13.49	5.17
762/34X/01	470.21	30.13	5.93	2.11	0.26	-	2.79	0.14	-	-	5.08	4.90	0.40	0.08	14.66	3.99
762/34X/01	470.21	29.67	6.39	2.54	0.27	-	2.53	0.21	-	0.04	4.64	5.08	0.47	0.09	19.65	6.89
762/34X/01	470.21	29.55	6.41	2.89	0.22	-	2.75	0.22	0.01	-	4.61	5.64	0.45	0.08	19.12	-2.07
762/34X/01	470.21	29.70	6.17	2.92	0.22	-	2.84	0.20	-	0.02	4.82	5.76	0.43	0.07	14.58	-6.62
762/34X/01	470.21	29.70	6.32	2.17	0.26	-	1.96	0.64	-	0.09	4.70	4.13	0.91	0.22	15.28	7.84
762/34X/01	470.21	29.72	6.40	2.17	0.16	-	2.56	0.40	0.02	0.01	4.64	4.73	0.58	0.12	19.05	9.01
762/34X/01	470.21	29.90	6.11	2.11	0.23	-	2.57	0.37	0.01	0.06	4.89	4.68	0.61	0.13	17.46	4.72

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/36X/01	488.16	29.43	6.50	2.61	0.25	-	2.77	0.41	0.02	0.02	4.53	5.39	0.67	0.13	17.55	-3.28
762/36X/01	488.16	29.89	6.12	2.10	0.24	-	2.31	0.57	0.03	-	4.89	4.40	0.84	0.19	6.03	0.63
762/36X/01	488.16	29.32	6.55	2.23	0.27	-	2.61	0.83	-	-	4.48	4.84	1.10	0.23	14.09	-7.00
762/36X/01	488.16	29.65	6.15	1.91	0.21	-	2.51	0.99	0.05	0.01	4.82	4.42	1.25	0.28	8.21	-11.02
762/36X/01	488.16	29.62	6.30	2.86	0.21	-	2.75	0.28	0.02	-	4.70	5.60	0.52	0.09	15.95	-5.09
762/37X/01	498.58	29.62	6.35	1.10	0.26	0.11	2.11	1.15	0.07	0.02	4.66	3.21	1.60	0.50	27.29	-0.52
762/37X/01	498.58	29.58	6.27	1.54	0.23	0.13	3.31	0.66	-	-	4.72	4.84	1.02	0.21	18.11	-8.79
762/37X/01	498.58	29.84	6.25	1.73	0.19	0.13	2.69	0.42	-	-	4.77	4.42	0.74	0.17	12.32	5.91
762/37X/01	498.58	29.99	6.05	1.22	0.19	0.11	2.58	0.68	0.04	0.01	4.96	3.81	1.02	0.27	12.32	3.49
762/37X/01	498.58	29.77	6.08	1.01	0.23	0.12	2.43	1.19	0.03	0.04	4.90	3.44	1.56	0.45	15.71	-6.71
762/37X/01	498.58	29.61	6.40	1.43	0.22	0.14	3.08	0.53	0.01	0.01	4.63	4.51	0.90	0.20	14.26	1.52
762/37X/01	498.58	29.69	6.26	1.92	0.20	0.11	2.45	0.68	0.04	0.01	4.75	4.37	1.03	0.24	14.34	-2.55
762/37X/01	498.58	29.94	6.07	1.95	0.15	0.11	2.89	0.32	0.01	0.01	4.93	4.83	0.59	0.12	14.30	1.13
762/37X/01	498.58	29.99	6.04	1.78	0.21	0.12	2.51	0.48	0.01	-	4.96	4.29	0.82	0.19	8.75	2.07
762/37X/01	498.58	29.74	6.20	1.63	0.22	0.13	2.40	0.82	0.02	0.01	4.79	4.03	1.19	0.30	11.24	-3.20
762/37X/01	498.58	29.98	5.96	1.84	0.15	0.12	3.09	0.33	0.01	0.01	5.03	4.94	0.61	0.12	11.58	-3.00
762/37X/01	498.58	29.97	5.88	1.78	0.18	0.09	1.78	1.09	0.06	0.02	5.09	3.56	1.42	0.40	14.57	-7.70
762/37X/01	498.58	29.80	6.22	1.40	0.25	0.13	3.03	0.48	0.01	-	4.79	4.42	0.86	0.19	19.98	1.34
762/37X/01	498.58	29.91	6.06	1.60	0.22	0.11	2.24	0.80	0.04	-	4.94	3.84	1.17	0.30	21.54	-1.83
762/37X/01	498.58	29.76	6.06	1.99	0.19	0.11	2.86	0.58	0.04	0.03	4.91	4.84	0.92	0.19	23.18	-8.70
762/37X/01	498.58	29.96	6.11	1.67	0.22	0.12	1.95	0.69	0.05	0.02	4.90	3.62	1.08	0.30	11.86	5.94
762/37X/01	498.58	29.83	6.09	1.63	0.22	0.13	2.61	0.67	0.04	0.02	4.90	4.24	1.06	0.25	19.43	-3.84
762/37X/01	498.58	29.81	6.17	1.87	0.18	0.11	2.38	0.67	0.05	-	4.83	4.24	1.00	0.24	21.09	-1.25
762/37X/01	498.58	29.64	6.19	1.71	0.17	0.12	2.75	0.89	0.01	-	4.79	4.46	1.20	0.27	20.33	-9.71
762/37X/01	498.58	29.49	6.42	2.42	0.20	0.15	2.78	0.42	-	0.02	4.59	5.20	0.76	0.15	19.93	-4.32
762/38X/01	507.50	29.77	6.03	3.53	0.16	-	2.28	0.32	0.01	0.02	4.94	5.81	0.49	0.08	8.69	-10.79
762/38X/01	507.50	29.66	6.23	2.55	0.25	-	2.66	0.40	0.04	0.03	4.76	5.20	0.69	0.13	14.97	-4.84
762/38X/01	507.50	29.91	6.04	2.11	0.17	-	2.72	0.49	0.03	0.01	4.95	4.83	0.69	0.14	10.73	-2.44
762/38X/01	507.50	29.89	6.07	2.76	0.19	-	2.28	0.35	0.04	0.01	4.93	5.04	0.58	0.11	9.46	-1.86
762/38X/01	507.50	28.99	6.80	3.06	0.25	-	2.92	0.56	-	-	4.26	5.98	0.81	0.14	25.77	-10.45
762/38X/01	507.50	29.42	6.47	2.70	0.23	-	2.82	0.44	-	0.01	4.55	5.53	0.67	0.12	11.44	-5.63
762/38X/01	507.50	29.30	6.63	2.63	0.23	-	2.90	0.41	0.03	0.02	4.42	5.52	0.67	0.12	3.66	-3.18
762/38X/01	507.50	29.68	6.21	3.58	0.22	-	1.90	0.34	-	0.01	4.78	5.48	0.56	0.10	12.13	-5.76
762/38X/01	507.50	29.76	6.17	2.62	0.16	-	2.83	0.32	-	0.01	4.82	5.44	0.49	0.09	19.49	-3.56
762/38X/01	507.50	29.16	6.74	2.63	0.34	-	2.98	0.36	0.02	0.04	4.32	5.62	0.71	0.13	19.42	-3.74
762/38X/01	507.50	29.26	6.55	3.28	0.24	-	2.81	0.36	0.01	-	4.47	6.09	0.61	0.10	7.00	-10.28
762/38X/01	507.50	29.76	6.17	2.62	0.22	-	2.63	0.40	-	-	4.83	5.25	0.62	0.12	2.83	-4.81
762/38X/01	507.50	29.74	6.15	2.43	0.20	-	2.82	0.40	0.03	0.02	4.83	5.25	0.64	0.12	20.99	-5.52
762/38X/01	507.50	29.80	6.14	2.52	0.24	-	2.91	0.24	-	-	4.86	5.43	0.48	0.09	16.93	-3.89
762/38X/01	507.50	29.18	6.66	2.90	0.27	-	2.75	0.54	0.01	-	4.39	5.65	0.82	0.15	11.11	-8.75

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/38X/01	507.50	29.63	6.29	2.76	0.20	-	2.81	0.30	0.01	-	4.71	5.57	0.51	0.09	18.63	-4.35
762/38X/01	507.50	29.66	6.20	2.51	0.24	-	2.86	0.40	0.02	0.01	4.78	5.37	0.67	0.13	19.41	-7.43
762/38X/01	507.50	29.48	6.39	2.87	0.22	-	2.91	0.31	0.02	-	4.61	5.79	0.55	0.10	16.35	-7.20
762/38X/01	507.50	29.99	6.01	2.17	0.16	-	2.48	0.45	0.05	0.02	4.99	4.65	0.65	0.14	17.48	1.22
762/38X/01	507.50	29.76	6.10	2.83	0.15	-	2.94	0.22	0.02	0.04	4.88	5.77	0.38	0.07	20.76	-5.93
762/38X/01	507.50	29.82	6.08	2.72	0.17	-	2.83	0.27	0.01	0.01	4.90	5.55	0.45	0.08	11.80	-5.68
762/38X/01	507.50	29.84	6.09	2.95	0.16	-	2.52	0.26	0.01	0.02	4.90	5.46	0.42	0.08	4.01	-3.18
762/38X/01	507.50	29.28	6.55	2.97	0.27	-	2.51	0.59	0.01	-	4.47	5.48	0.87	0.16	15.38	-9.30
762/38X/01	507.50	29.40	6.37	3.03	0.24	-	2.68	0.46	0.03	0.04	4.61	5.71	0.73	0.13	17.36	-10.52
762/38X/01	507.50	29.46	6.37	3.25	0.21	-	2.40	0.48	-	-	4.63	5.65	0.69	0.12	11.72	-9.47
762/38X/01	507.50	29.78	6.11	2.81	0.19	-	2.72	0.30	-	0.01	4.88	5.54	0.49	0.09	11.13	-6.02
762/38X/01	507.50	29.83	6.16	2.28	0.20	-	2.79	0.34	0.02	-	4.84	5.07	0.56	0.11	17.81	-0.65
762/38X/01	507.50	29.48	6.43	2.60	0.24	-	2.83	0.39	0.01	0.03	4.59	5.43	0.64	0.12	19.47	-3.72
762/39X/01	517.00	29.99	6.02	2.31	0.14	-	2.60	0.37	0.01	0.01	4.98	4.91	0.52	0.11	13.95	1.35
762/39X/01	517.00	29.88	6.25	2.07	0.19	-	2.60	0.33	0.01	-	4.78	4.67	0.53	0.11	7.37	8.99
762/39X/01	517.00	29.69	6.30	2.57	0.22	-	2.82	0.23	0.02	0.01	4.71	5.39	0.46	0.09	18.09	0.12
762/39X/01	517.00	29.85	6.14	2.44	0.21	-	2.99	0.15	-	0.01	4.86	5.43	0.37	0.07	15.46	-0.13
762/39X/01	517.00	29.94	6.15	2.30	0.16	-	2.66	0.25	-	-	4.87	4.96	0.41	0.08	12.59	6.27
762/39X/01	517.00	29.96	6.18	2.03	0.20	-	2.67	0.25	0.01	-	4.85	4.70	0.46	0.10	15.78	10.14
762/39X/01	517.00	29.97	6.06	2.27	0.18	-	2.61	0.33	0.01	0.01	4.95	4.88	0.52	0.11	14.91	2.42
762/39X/01	517.00	29.94	6.14	2.27	0.18	-	2.64	0.27	0.01	-	4.88	4.91	0.46	0.09	15.77	5.23
762/39X/01	517.00	30.28	5.71	1.77	0.25	-	2.23	0.55	0.02	0.04	5.30	3.99	0.81	0.20	8.53	2.36
762/39X/01	517.00	29.57	6.57	2.32	0.24	-	2.82	0.19	0.01	-	4.50	5.13	0.45	0.09	19.40	8.97
762/39X/01	517.00	29.99	6.14	2.09	0.19	-	2.72	0.19	0.01	0.01	4.88	4.81	0.39	0.08	9.63	9.98
762/39X/01	517.00	29.92	6.19	2.46	0.16	-	2.48	0.22	0.02	-	4.83	4.94	0.40	0.08	11.82	7.73
762/39X/01	517.00	30.16	5.93	2.51	0.19	-	2.30	0.15	0.01	0.02	5.09	4.81	0.35	0.07	13.80	7.87
762/39X/01	517.00	29.97	6.16	2.22	0.23	-	2.61	0.18	-	-	4.87	4.83	0.41	0.08	11.60	8.94
762/39X/01	517.00	29.71	6.42	2.09	0.22	-	2.61	0.33	0.02	0.01	4.63	4.69	0.57	0.12	12.16	10.32
762/40X/02	528.88	29.82	6.02	2.99	0.22	-	2.73	0.15	-	0.06	4.95	5.73	0.37	0.06	16.69	-6.05
762/40X/02	528.88	29.95	6.13	2.37	0.18	-	2.31	0.35	0.01	0.02	4.89	4.68	0.54	0.11	20.40	6.68
762/40X/02	528.88	29.88	6.04	2.74	0.16	-	2.63	0.32	0.02	-	4.95	5.37	0.51	0.09	21.73	-5.45
762/40X/02	528.88	29.78	6.24	2.85	0.21	-	2.58	0.15	0.01	-	4.78	5.43	0.37	0.07	20.88	1.22
762/40X/02	528.88	30.16	5.85	2.65	0.24	-	2.16	0.18	-	0.05	5.15	4.81	0.43	0.09	16.86	4.25
762/40X/02	528.88	29.92	6.10	2.72	0.21	-	2.51	0.13	0.01	0.04	4.90	5.23	0.35	0.07	14.02	3.51
762/40X/02	528.88	29.95	6.00	2.44	0.20	-	2.32	0.45	0.01	0.03	4.99	4.76	0.67	0.14	16.23	-0.98
762/40X/02	528.88	29.70	6.08	3.22	0.24	-	2.73	0.18	-	0.05	4.88	5.95	0.42	0.07	18.29	-9.81
762/40X/02	528.88	29.65	6.19	3.37	0.20	-	2.68	0.13	0.01	0.03	4.79	6.05	0.34	0.06	19.77	-7.60
762/40X/02	528.88	29.93	6.19	2.36	0.22	-	2.52	0.17	0.02	0.01	4.84	4.88	0.40	0.08	14.56	8.94
762/40X/02	528.88	29.52	6.52	2.80	0.23	-	2.77	0.14	0.02	0.01	4.53	5.57	0.39	0.07	14.15	2.81
762/40X/06	534.10	29.50	6.32	2.18	0.22	-	2.86	0.67	0.02	0.06	4.66	5.03	0.91	0.18	20.95	-6.81

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/40X/06	534.10	29.75	6.11	1.59	0.27	-	2.11	1.03	0.06	0.08	4.87	3.70	1.36	0.37	22.90	-3.54
762/40X/06	534.10	29.61	6.45	1.95	0.23	-	2.20	0.67	0.06	0.04	4.59	4.15	0.96	0.23	18.72	6.97
762/40X/06	534.10	29.47	6.62	1.92	0.26	-	3.24	0.25	-	0.03	4.45	5.16	0.52	0.10	26.65	7.31
762/40X/06	534.10	29.62	6.46	2.25	0.17	-	2.52	0.47	0.02	0.02	4.52	4.76	0.66	0.14	24.52	6.43
762/40X/06	534.10	29.78	6.18	2.35	0.21	-	3.12	0.21	0.01	-	4.82	5.47	0.43	0.08	18.73	-2.34
762/40X/06	534.10	29.82	6.17	1.88	0.22	-	2.77	0.38	0.05	0.08	4.83	4.65	0.66	0.14	14.71	4.74
762/40X/06	534.10	29.73	6.36	2.09	0.23	-	2.80	0.24	0.03	0.03	4.68	4.89	0.50	0.10	16.92	8.50
762/40X/06	534.10	29.64	6.43	1.89	0.24	-	2.59	0.47	0.06	0.05	4.61	4.48	0.77	0.17	18.08	7.58
762/40X/06	534.10	29.96	5.92	2.23	0.24	-	2.58	0.43	0.06	0.04	5.06	4.81	0.73	0.15	15.11	-4.89
762/40X/06	534.10	29.74	6.29	2.02	0.25	-	2.85	0.37	0.04	-	4.73	4.87	0.65	0.13	22.12	1.89
762/40X/06	534.10	29.81	6.34	2.29	0.18	-	2.36	0.33	0.03	-	4.71	4.65	0.54	0.12	20.36	10.35
762/40X/06	534.10	29.89	6.23	2.23	0.11	-	2.52	0.35	0.02	0.01	4.80	4.75	0.48	0.10	22.61	9.23
762/40X/06	534.10	29.51	6.55	2.18	0.21	-	3.07	0.30	0.01	0.02	4.51	5.24	0.51	0.10	21.70	4.81
762/40X/06	534.10	29.18	6.64	2.86	0.25	-	3.14	0.36	0.04	0.02	4.39	6.00	0.65	0.11	23.52	-8.64
762/40X/06	534.10	29.67	6.43	2.52	0.20	-	2.04	0.45	0.03	0.03	4.61	4.57	0.68	0.15	21.39	8.90
762/40X/06	534.10	29.84	6.28	1.55	0.23	-	3.17	0.24	0.02	0.02	4.75	4.72	0.49	0.10	22.44	10.57
762/40X/06	534.10	29.84	6.28	1.39	0.15	-	2.74	0.63	0.01	0.03	4.75	4.12	0.79	0.19	24.30	10.74
762/40X/06	534.10	29.99	6.05	1.78	0.25	-	2.89	0.24	0.01	0.06	4.95	4.67	0.51	0.11	20.30	7.56
762/40X/06	534.10	29.77	6.26	2.46	0.20	-	2.66	0.28	0.03	-	4.76	5.12	0.51	0.10	19.48	1.96
762/40X/06	534.10	29.43	6.62	2.27	0.24	-	2.31	0.54	0.09	0.04	4.44	4.58	0.87	0.19	18.16	5.35
762/41X/05	541.60	29.76	6.20	2.35	0.20	-	3.14	0.20	0.05	-	4.80	5.49	0.45	0.08	21.24	-3.04
762/41X/05	541.60	29.68	6.32	2.25	0.18	-	3.17	0.21	0.02	0.03	4.70	5.42	0.41	0.08	21.90	1.72
762/41X/05	541.60	29.72	6.22	3.48	0.19	-	2.23	0.17	0.01	0.01	4.78	5.71	0.37	0.07	22.03	-3.56
762/42X/04	550.81	29.73	6.37	2.39	0.22	-	2.60	0.22	0.01	0.01	4.66	4.99	0.46	0.09	15.90	8.18
762/42X/04	550.81	29.63	6.24	2.51	0.20	-	2.59	0.57	-	0.04	4.75	5.11	0.78	0.15	19.40	-5.78
762/42X/04	550.81	29.82	6.11	2.69	0.22	-	2.62	0.24	0.01	0.04	4.88	5.31	0.48	0.09	15.49	-1.67
762/42X/04	550.81	29.99	5.91	2.64	0.22	-	2.50	0.30	-	0.04	5.07	5.14	0.52	0.10	19.28	-3.62
762/42X/04	550.81	29.92	6.03	2.80	0.16	-	2.65	0.18	-	0.02	4.96	5.45	0.34	0.06	20.44	-1.36
762/42X/04	550.81	29.80	6.21	2.71	0.19	-	2.60	0.18	-	0.03	4.80	5.32	0.38	0.07	19.53	2.76
762/42X/04	550.81	29.98	6.00	2.53	0.22	-	2.68	0.20	0.01	0.01	5.00	5.21	0.43	0.08	19.70	-1.00
762/42X/04	550.81	29.74	6.26	2.66	0.24	-	2.47	0.25	0.01	0.04	4.75	5.13	0.50	0.10	15.94	2.73
762/42X/04	550.81	30.01	6.12	2.46	0.20	-	2.44	0.15	-	-	4.90	4.90	0.35	0.07	18.74	9.21
762/42X/04	550.81	30.05	6.06	2.40	0.20	-	2.43	0.14	0.01	0.02	4.96	4.83	0.36	0.07	18.89	9.54
762/42X/04	550.81	29.61	6.27	2.44	0.21	-	2.53	0.65	-	0.01	4.72	4.97	0.87	0.17	18.14	-6.17
762/42X/04	550.81	29.80	6.27	2.73	0.23	-	2.43	0.16	0.02	0.01	4.75	5.16	0.41	0.08	21.00	5.19
762/42X/04	550.81	29.83	6.03	2.74	0.23	-	2.79	0.20	0.01	0.05	4.94	5.53	0.45	0.08	19.71	-5.38
762/42X/04	550.81	29.97	6.11	2.26	0.20	-	2.72	0.18	0.01	-	4.90	4.98	0.39	0.08	16.90	6.03
762/42X/04	550.81	30.07	5.85	1.60	0.20	-	2.08	0.94	0.02	0.06	5.14	3.68	1.15	0.31	17.61	-1.32
762/42X/04	550.81	29.91	6.16	2.64	0.16	-	2.50	0.19	-	0.02	4.85	5.14	0.35	0.07	17.02	5.96
762/42X/04	550.81	29.81	6.08	2.74	0.24	-	2.57	0.34	-	0.02	4.90	5.31	0.58	0.11	18.20	-5.70
762/42X/04	550.81	29.93	6.03	2.30	0.22	-	2.54	0.38	0.03	0.04	4.96	4.84	0.63	0.13	17.01	-0.43

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
762/42X/04	550.81	30.03	6.06	2.34	0.22	-	2.45	0.19	-	0.03	4.95	4.78	0.41	0.08	15.47	8.95
762/42X/04	550.81	29.94	6.13	2.67	0.21	-	2.35	0.16	0.01	0.03	4.89	5.02	0.37	0.07	21.10	6.63
762/42X/04	550.81	29.96	6.02	2.81	0.20	-	2.47	0.14	0.01	0.03	4.98	5.28	0.35	0.07	15.83	1.27

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
797/32X/05	298.95	29.97	6.05	2.74	0.34	-	1.66	0.25	0.18	0.01	4.95	4.40	0.77	5.71	20.31	2.11
797/32X/05	298.95	29.86	6.26	2.91	0.29	-	1.19	0.28	0.27	-	4.77	4.10	0.84	4.88	18.77	8.27
797/33X/04	307.40	29.24	6.52	2.57	0.33	0.08	2.68	0.48	0.12	0.07	4.48	5.25	1.01	5.20	14.84	-9.49
797/33X/04	307.40	29.53	6.54	2.20	0.25	0.07	1.95	0.54	0.14	0.04	4.52	4.15	1.00	4.15	20.67	6.93
797/33X/04	307.40	29.70	6.28	2.04	0.36	0.07	2.59	0.29	0.11	0.02	4.73	4.62	0.83	5.57	14.65	0.56
797/33X/04	307.40	29.53	6.41	2.26	0.30	0.07	2.47	0.39	0.14	0.03	4.61	4.73	0.90	5.26	19.65	-1.43
797/33X/04	307.40	29.71	6.37	2.31	0.22	0.09	2.21	0.29	0.13	0.03	4.67	4.52	0.73	6.19	13.65	7.12
797/33X/04	307.40	29.56	6.53	1.82	0.37	0.07	1.77	0.69	0.12	0.03	4.52	3.59	1.25	2.87	15.26	7.82
797/33X/04	307.40	29.60	6.39	2.53	0.17	0.07	2.17	0.47	0.08	0.04	4.63	4.70	0.79	5.95	19.45	2.25
797/33X/04	307.40	29.70	6.30	1.72	0.19	0.07	1.77	0.92	0.18	0.04	4.71	3.49	1.36	2.57	18.67	2.14
797/33X/04	307.40	29.81	6.28	1.65	0.20	0.07	2.03	0.70	0.08	0.04	4.75	3.68	1.05	3.50	18.04	9.53
797/33X/04	307.40	29.76	6.33	2.22	0.18	0.07	2.04	0.40	0.14	0.04	4.70	4.25	0.79	5.38	17.72	9.24
797/33X/04	307.40	29.69	6.35	2.25	0.19	0.07	2.12	0.43	0.15	0.04	4.67	4.36	0.84	5.19	19.03	5.60
797/33X/04	307.40	29.84	6.25	1.25	0.19	0.08	1.11	1.25	0.20	0.04	4.78	2.36	1.72	1.37	20.78	8.24
797/34X/02	313.35	29.30	6.83	3.15	0.49	-	1.35	0.34	0.05	0.01	4.29	4.50	0.88	5.11	20.81	9.27
797/34X/02	313.35	29.15	6.72	3.64	0.54	-	1.64	0.33	0.06	0.03	4.34	5.28	0.93	5.68	22.34	-5.48
797/34X/02	313.35	30.01	6.11	2.70	0.39	-	1.43	0.31	0.04	0.01	4.92	4.13	0.74	5.58	19.19	9.13
797/34X/02	313.35	29.44	6.49	3.80	0.38	-	1.38	0.16	0.20	0.03	4.54	5.18	0.74	7.00	17.50	-2.39
797/34X/02	313.35	29.96	5.87	3.87	0.40	-	1.37	0.15	0.09	-	5.10	5.24	0.64	8.19	18.27	-9.79
797/34X/02	313.35	29.45	6.65	3.10	0.49	-	1.32	0.23	0.15	0.02	4.43	4.42	0.87	5.08	18.46	8.36
797/34X/02	313.35	29.94	6.02	2.93	0.40	-	1.41	0.50	0.01	-	4.98	4.34	0.91	4.77	14.11	-2.32
797/34X/02	313.35	29.93	6.10	2.94	0.42	-	1.38	0.28	0.06	0.04	4.90	4.33	0.76	5.70	12.04	5.02
797/34X/02	313.35	29.47	6.59	3.21	0.53	-	1.38	0.27	0.04	0.02	4.47	4.59	0.84	5.46	16.56	5.31
797/35X/02	323.10	30.12	5.97	1.55	0.25	-	2.29	0.41	0.22	-	5.05	3.84	0.88	4.36	21.48	6.73
797/35X/02	323.10	29.77	6.08	3.24	0.22	-	2.22	0.14	0.19	0.04	4.89	5.46	0.55	9.93	16.33	-6.49
797/35X/02	323.10	29.49	6.45	3.24	0.31	-	1.91	0.21	0.22	0.02	4.57	5.16	0.74	6.97	19.86	-2.44
797/35X/02	323.10	29.53	6.50	2.49	0.41	-	2.09	0.20	0.27	0.01	4.55	4.58	0.88	5.20	19.71	2.78
797/35X/02	323.10	29.49	6.45	2.53	0.40	-	1.99	0.41	0.23	0.03	4.57	4.53	1.04	4.36	14.66	-2.05
797/35X/02	323.10	29.50	6.40	2.98	0.39	-	1.97	0.29	0.24	0.01	4.61	4.94	0.92	5.37	14.55	-5.47
797/35X/02	323.10	29.85	6.12	2.41	0.36	-	1.49	0.46	0.33	0.01	4.88	3.90	1.15	3.39	16.52	-1.23
797/35X/02	323.10	29.77	6.15	2.76	0.26	-	1.93	0.34	0.28	0.01	4.84	4.70	0.88	5.34	14.12	-4.66
797/35X/02	323.10	30.03	5.95	2.75	0.33	-	1.83	0.26	0.15	-	5.05	4.58	0.74	6.19	10.80	-1.57
797/35X/02	323.10	29.47	6.47	2.85	0.49	-	1.82	0.36	0.29	0.04	4.56	4.31	1.14	3.78	15.44	-1.40
797/35X/02	323.10	29.48	6.58	2.85	0.42	-	1.80	0.19	0.20	0.01	4.48	4.65	0.81	5.74	13.78	4.95
797/35X/02	323.10	29.27	6.58	3.08	0.52	-	2.15	0.23	0.22	0.01	4.45	5.24	0.97	5.40	18.08	-8.06
797/35X/02	323.10	29.54	6.44	2.73	0.47	-	1.96	0.22	0.18	0.03	4.59	4.69	0.87	5.39	15.61	0.63
797/35X/02	323.10	29.42	6.62	2.56	0.41	0.09	1.74	0.31	0.22	0.04	4.45	4.30	1.03	4.17	13.92	5.10
797/35X/02	323.10	29.66	6.45	2.64	0.33	0.08	1.68	0.18	0.20	0.03	4.60	4.32	0.79	5.47	12.17	9.78



# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbsf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
797/35X/04	325.75	29.57	6.45	3.63	0.43	-	1.17	0.20	0.15	-	4.59	4.81	0.78	6.17	16.19	1.05
797/35X/04	325.75	29.42	6.51	3.90	0.47	-	0.96	0.38	0.11	0.01	4.52	4.86	0.96	5.06	17.22	-3.88
797/35X/04	325.75	29.84	6.16	3.58	0.30	-	1.26	0.20	0.12	0.02	4.84	4.84	0.62	7.81	11.59	1.55
797/35X/04	325.75	29.92	6.02	3.78	0.37	-	1.29	0.12	0.08	0.02	4.97	5.07	0.57	8.89	10.67	-2.70
797/35X/04	325.75	29.95	6.05	3.51	0.24	-	1.32	0.17	0.13	0.04	4.95	4.83	0.54	8.94	11.03	3.13
797/35X/04	325.75	29.53	6.44	3.84	0.38	-	1.15	0.17	0.18	0.04	4.59	4.99	0.73	6.84	10.14	0.57
797/35X/04	325.75	29.42	6.61	3.41	0.58	-	1.07	0.18	0.19	0.04	4.45	4.48	0.95	4.72	14.52	4.19
797/35X/04	325.75	29.81	6.21	3.61	0.43	-	1.06	0.13	0.12	0.03	4.80	4.67	0.68	6.87	17.73	3.60
797/38X/01	350.60	29.40	6.70	2.73	0.45	0.07	1.55	0.34	0.12	0.02	4.39	4.28	0.98	4.37	16.91	7.88
797/38X/01	350.60	29.46	6.66	1.92	0.49	0.07	1.28	0.82	0.06	0.03	4.43	3.20	1.44	2.22	28.75	9.97
797/38X/01	350.60	29.65	6.45	2.07	0.37	0.06	1.52	0.72	0.03	0.02	4.59	3.59	1.18	3.04	15.73	8.70
797/38X/01	350.60	29.55	6.57	2.02	0.41	0.06	1.51	0.76	0.03	0.01	4.50	3.53	1.26	2.80	21.11	8.46
797/38X/01	350.60	29.52	6.41	3.06	0.38	0.06	1.70	0.39	0.08	0.03	4.60	4.76	0.91	5.23	27.69	-2.29
797/40X/02	370.56	29.69	6.42	3.16	0.29	0.08	1.55	0.19	0.06	-	4.62	4.71	0.62	7.60	12.34	7.85
797/40X/02	370.56	29.59	6.53	2.16	0.45	0.08	2.17	0.23	0.08	-	4.53	4.33	0.84	5.15	15.07	8.63
797/40X/02	370.56	30.06	5.97	2.24	0.42	0.06	2.06	0.22	0.05	0.02	5.03	4.29	0.75	5.72	13.01	3.11
797/40X/02	370.56	29.51	6.60	2.31	0.32	0.07	2.17	0.36	0.06	0.02	4.47	4.48	0.81	5.53	18.06	8.57
797/40X/02	370.56	29.53	6.43	2.67	0.41	0.07	2.24	0.27	0.05	0.04	4.59	4.92	0.80	6.15	14.22	-0.59
797/40X/02	370.56	29.62	6.45	2.47	0.33	0.08	2.22	0.19	0.09	0.03	4.59	4.69	0.69	6.80	19.62	7.01
797/40X/02	370.56	29.27	6.66	2.65	0.47	0.07	2.24	0.38	0.05	0.04	4.40	4.89	0.97	5.04	24.66	-1.95
797/40X/02	370.56	29.31	6.64	3.58	0.37	0.08	1.78	0.19	0.09	0.01	4.41	5.37	0.73	7.36	29.00	-2.33
797/40X/02	370.56	29.19	6.82	2.68	0.43	0.09	2.28	0.25	0.12	0.02	4.28	4.96	0.89	5.57	29.94	1.49
797/40X/02	370.56	29.46	6.60	2.48	0.44	0.09	2.15	0.19	0.13	0.01	4.47	4.63	0.85	5.45	24.78	4.60
797/40X/02	370.56	29.53	6.49	2.67	0.32	0.06	2.13	0.32	0.05	0.02	4.55	4.80	0.75	6.40	19.00	3.27
797/40X/02	370.56	29.64	6.40	2.43	0.47	0.07	1.98	0.35	0.03	-	4.64	4.42	0.92	4.80	22.74	2.51
797/40X/02	370.56	29.81	6.32	2.24	0.39	0.07	2.15	0.22	0.02	-	4.72	4.40	0.70	6.29	14.90	9.01
797/40X/02	370.56	29.60	6.52	2.79	0.43	0.07	1.34	0.29	0.13	0.02	4.54	4.14	0.92	4.50	19.38	9.20
797/42X/01	387.98	29.69	6.32	1.89	0.40	0.07	2.25	0.45	0.13	-	4.70	4.14	1.06	3.92	47.74	1.19
797/42X/01	387.98	29.43	6.43	2.78	0.45	0.09	2.01	0.42	0.15	-	4.58	4.79	1.11	4.32	25.95	-7.99
797/42X/01	387.98	29.49	6.59	2.19	0.41	0.08	1.65	0.55	0.15	-	4.47	3.85	1.19	3.24	14.68	5.77
797/42X/01	387.98	29.53	6.46	2.80	0.42	0.07	1.69	0.34	0.12	0.03	4.57	4.49	0.95	4.73	10.97	1.51
797/42X/01	387.98	29.64	6.30	2.83	0.38	0.08	1.91	0.29	0.13	0.02	4.70	4.74	0.88	5.39	11.24	-2.42
797/42X/01	387.98	29.39	6.61	2.66	0.45	0.08	1.80	0.40	0.16	-	4.44	4.46	1.09	4.09	11.26	-0.20
797/42X/01	387.98	29.88	6.07	2.44	0.36	0.07	1.95	0.39	0.09	0.02	4.92	4.39	0.91	4.82	9.30	-2.02
797/43X/01	398.30	28.33	7.75	2.67	0.89	0.13	0.49	0.71	0.25	0.10	3.65	3.16	1.98	1.60	22.43	10.30
797/43X/01	398.30	27.79	7.81	2.93	0.49	-	0.38	1.93	0.02	0.41	3.56	3.30	2.42	1.37	8.33	0.44
797/46X/01	427.56	29.00	6.99	3.01	0.56	0.08	1.79	0.45	0.01	0.01	4.15	4.80	1.10	4.36	36.47	-0.21
797/46X/01	427.56	29.07	6.90	3.21	0.53	0.08	1.72	0.41	0.02	-	4.21	4.93	1.04	4.74	34.99	-1.40

# Anhang A 3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Klinoptilolithe bez. auf 72 O-Atome

Proben-Nr.	Tiefe (mbstf)	Si	Al	Na	Mg	Sr	K	Ca	Ba	Fe	Si/Al	Na+K	biv.	monov./biv.	H <sub>2</sub> O	E (%)
797/46X/01	427.56	29.01	6.96	3.03	0.68	0.08	1.60	0.42	0.01	0.02	4.17	4.63	1.19	3.89	26.90	-0.66
797/46X/01	427.56	29.21	6.90	2.61	0.60	0.10	1.56	0.38	0.01	0.04	4.24	4.17	1.09	3.83	29.96	9.31
797/46X/01	427.56	29.12	6.85	2.93	0.64	0.08	1.57	0.47	0.01	0.02	4.25	4.50	1.20	3.75	30.91	-0.36
797/46X/01	427.56	29.23	6.84	2.82	0.62	0.07	1.56	0.35	0.03	0.01	4.28	4.38	1.07	4.09	29.03	5.03
797/46X/01	427.56	29.12	7.01	2.82	0.62	0.09	1.46	0.38	0.01	0.01	4.15	4.28	1.10	3.89	28.03	8.96
797/46X/01	427.56	28.87	6.95	3.44	0.66	0.10	1.54	0.48	0.02	0.05	4.15	4.98	1.26	3.95	30.08	-6.58
797/47X/05	443.55	29.02	6.85	3.26	0.42	0.10	1.81	0.54	0.02	0.04	4.24	5.06	1.08	4.69	13.33	-4.43
797/47X/05	443.55	29.02	6.92	2.68	0.45	0.11	1.53	0.86	0.02	0.02	4.19	4.21	1.44	2.92	10.70	-2.18
797/47X/05	443.55	29.11	6.81	3.29	0.36	0.08	1.71	0.57	0.01	0.03	4.28	5.00	1.02	4.90	11.29	-2.95
797/47X/05	443.55	29.15	6.75	3.15	0.38	0.11	1.94	0.50	0.01	0.03	4.32	5.09	1.00	5.09	12.21	-4.36
797/47X/05	443.55	29.08	6.81	3.19	0.41	0.09	1.93	0.50	0.02	0.03	4.27	5.12	1.02	5.02	12.93	-4.38
797/47X/05	443.55	28.99	7.03	2.28	0.64	0.10	1.76	0.61	0.02	0.06	4.13	4.04	1.37	2.95	31.49	4.43



## GEOMAR REPORTS

- 1 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
BERICHT FÜR DIE JAHRE 1987 UND 1988. 1989. 71 + 6 pp.  
In German
- 2 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1989. 1990. 96 pp.  
In German and English
- 3 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1990. 1991. 212 pp.  
In German and English
- 4 ROBERT F. SPIELHAGEN  
DIE EISDRIFT IN DER FRAMSTRASSE WÄHREND DER LETZTEN 200.000 JAHRE. 1991. 133 pp.  
In German with English summary
- 5 THOMAS C. W. WOLF  
PALÄO-OZEANOGRAPHISCHE KLIMATISCHE ENTWICKLUNG DES NÖRDLICHEN NORDATLANTIKS SEIT DEM SPÄTEN NEOGEN  
(ODP LEGS 105 UND 104, DSDP LEG 81). 1991. 92 pp.  
In German with English summary
- 6 SEISMIC STUDIES OF LATERALLY HETEROGENEOUS STRUCTURES - INTERPRETATION AND MODELLING OF SEISMIC DATA.  
Edited by ERNST R. FLUEH  
Commission on Controlled Source Seismology (CCSS), Proceedings of the 8th Workshop Meeting, held at  
Kiel - Fellhorst (Germany), August 27-31, 1990. 1991. 359 pp.  
In English
- 7 JENS MATTHIESSEN  
DINOFLAGELLATEN-ZYSTEN IM SPÄTQUARTÄR DES EUROPÄISCHEN NORDMEERES: PALÖKOLOGIE UND PALÄO-OZEANOGRAPHIE. 1991. 104 pp.  
In German with English summary
- 8 DIRK NÜRNBERG  
HAUPT- UND SPURENELEMENTE IN FORAMINIFERENGÄUSEN - HINWEISE AUF KLIMATISCHE UND OZEANOGRAPHISCHE ÄNDERUNGEN  
IM NÖRDLICHEN NORDATLANTIK WÄHREND DES SPÄTQUARTÄRS. 1991. 117 pp.  
In German with English summary
- 9 KLAS S. LACKSCHEWITZ  
SEDIMENTATIONSPROZESSE AM AKTIVEN MITTELOZEANISCHEN KOLBEINSEY RÜCKEN (NÖRDLICH VON ISLAND). 1991. 133 pp.  
In German with English summary
- 10 UWE PAGELS  
SEDIMENTOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN UND BESTIMMUNG DER KARBONATLÖSUNG IN SPÄTQUARTÄREN SEDIMENTEN DES ÖSTLICHEN  
ARKTISCHEN OZEANS. 1991. 106 pp.  
In German with English summary
- 11 FS POSEIDON - EXPEDITION 175 (9.10.-1.11.1990)  
175/1: OSTGRÖNLÄNDISCHER KONTINENTALRAND (65° N)  
175/2: SEDIMENTATION AM KOLBEINSEYRÜCKEN (NÖRDLICH VON ISLAND)  
Hrsg. von J. MIENERT und H.-J. WALLRABE-ADAMS. 1992. 56 pp. + app.  
In German with some English chapters
- 12 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1991. 1992. 162 pp.  
In German and English
- 13 SABINE E. I. KÖHLER  
SPÄTQUARTÄRE PALÄO-OZEANOGRAPHISCHE ENTWICKLUNG DES NORDPOLARMEERES UND EUROPÄISCHEN NORDMEERES ANHAND VON  
SAUERSTOFF- UND KOHLENSTOFF- ISOTOPENVERHÄLTNISSEN DER PLANKTISCHEN FORAMINIFERE  
*Neoglobobulimina pachyderma* (sin.). 1992. 104 pp.  
In German with English summary
- 14 FS SONNE - FAHRTBERICHT SO 78 PERUVENT: BALBOA, PANAMA - BALBOA, PANAMA, 28.2.1992-16.4.1992  
Hrsg. von ERWIN SUESS. 1992. 120 pp.  
In German with some English chapters
- 15 FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PALEOCEANOGRAPHY (ICP IV): SHORT- AND LONG-TERM GLOBAL CHANGE:  
RECORDS AND MODELLING 21-25 SEPTEMBER 1992, KIEL/GERMANY  
PROGRAM & ABSTRACTS. 1992. 361 pp.  
In English
- 16 MICHAELA KUBISCH  
DIE EISDRIFT IM ARKTISCHEN OZEAN WÄHREND DER LETZTEN 250.000 JAHRE. 1992. 100 pp.  
In German with English summary
- 17 PERSISCHER GOLF: UMWELTGEFÄHRDUNG, SCHADENSERKENNUNG, SCHADENSBEWERTUNG AM BEISPIEL DES MEERESBODENS; ERKENNEN  
EINER ÖKOSYSTEMVERÄNDERUNG NACH ÖLEINTRÄGEN. Schlußbericht zu den beiden BMFT-Forschungsvorhaben 03F0065 A + B. 1993. 108 pp.  
In German with English summary
- 18 TEKTONISCHE ENTWÄSSERUNG AN KONVERGENTEN PLATTENRÄNDERN / DEWATERING AT CONTINENTAL MARGINS.  
Hrsg. von/ed. by ERWIN SUESS. 1993. 106 + 32 + 68 + 16 + 22 + 38 + 4 + 19 pp.  
Some chapters in English, some in German

- 19 THOMASDICKMANN  
DAS KONZEPT DER POLARISATIONSMETHODE UND SEINE ANWENDUNGEN AUF DAS SEISMISCHE VEKTORWELLENFELD  
IM WEITWINKELBEREICH. 1993. 121 pp.  
In German with English summary
- 20 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1992. 1993. 139 pp.  
In German and English
- 21 KAI UWE SCHMIDT  
PALYNOMORPHE IM NEOGENEN NORDATLANTIK - HINWEISE ZUR PALÄO-OZEANOGRAPHIE UND PALÄOKLIMATOLOGIE. 1993. 104 + 7 + 41 pp.  
In German with English summary
- 22 UWE JÜRGEN GRÜTZMACHER  
DIE VERÄNDERUNGEN DER PALÄO GEOGRAPHISCHEN VERBREITUNG VON *BOLBOFORMA* - EIN BEITRAG ZUR REKONSTRUKTION UND  
DEFINITION VON WASSERMASSEN IM TERTIÄR. 1993. 104 pp.  
In German with English summary
- 23 RV PROFESSOR LOGACHEV - Research Cruise 09 (August 30 - September 17, 1993): SEDIMENT DISTRIBUTION ON THE REYKJANES RIDGE NEAR 69°N  
Edited by H.-J. WALLRABE-ADAMS & K.S. LACKSCHEWITZ. 1993. 66 + 30 pp.  
In English
- 24 ANDREAS DETTMER  
DIATOMEEN-TAPHOZÖNOSEN ALS ANZEIGER PALÄO-OZEANOGRAPHISCHER ENTWICKLUNGEN IM PLIOZÄNEN UND QUARTÄREN  
NORDATLANTIK. 1993. 113 + 10 + 26 pp.  
In German with English summary
- 25 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1993. 1994. 69 pp.  
In German and English
- 26 JÖRG BIALAS  
SEISMISCHE MESSUNGEN UND WEITERE GEOPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SÜD-SHETLAND TRENCH  
UND IN DER BRANSFIELD STRASSE - ANTARKTISCHE HALBINSEL. 1994. 113 pp.  
In German with English summary
- 27 JANET MARGARET SUMNER  
THE TRANSPORT AND DEPOSITIONAL MECHANISM OF HIGH GRADE MIXED-MAGMA IGNIMBRITE TL, GRAN CANARIA:  
THE MORPHOLOGY OF A LAVA-LIKE FLOW. 1994. 224 pp.  
In English with German summary
- 28 GEOMAR LITHOTHEK. Edited by JÜRGEN MIENERT. 1994. 12 pp + app.  
In English
- 29 FS SONNE - FAHRTBERICHT SO 97 KODIAK-VENT: KODIAK - DUTCH HARBOR - TOKYO - SINGAPUR, 27.7. - 19.9.1994  
Hrsg. von ERWIN SUESS. 1994.  
Some chapters in German, some in English
- 30 CRUISE REPORTS:  
RV LIVONIA CRUISE 92, KIEL-KIEL, 21.8.-17.9.1992: GLORIA STUDIES OF THE EAST GREENLAND CONTINENTAL MARGIN BETWEEN 70° AND 80°N  
RV POSEIDON PO200/10, LISBON-BREST-BREMERHAVEN, 7.-23.8.1993: EUROPEAN NORTH ATLANTIC MARGIN: SEDIMENT PATHWAYS,  
PROCESSES AND FLUXES  
RV AKADEMIK ALEKSANDR KARPINSKIY, KIEL-TROMSØ, 6.-26.7.1994: GAS HYDRATES ON THE NORTHERN EUROPEAN CONTINENTAL MARGIN  
Edited by JÜRGEN MIENERT. 1994.  
In English; report of RV AKADEMIK ALEKSANDR KARPINSKIY cruise in English and Russian
- 31 MARTIN WEINELT  
BECKENENTWICKLUNG DES NÖRDLICHEN WIKING-GRABENS IM KÄNOZOIKUM - VERSENKUNGSGESCHICHTE, SEQUENZSTRATIGRAPHIE,  
SEDIMENTZUSAMMENSETZUNG. 1994. 86 pp.  
In German with English summary
- 32 GEORG A. HEISS  
CORAL REEFS IN THE RED SEA: GROWTH, PRODUCTION AND STABLE ISOTOPES. 1994. 141 pp.  
In English with German summary
- 33 JENS A.HÖLEMANN  
AKKUMULATION VON AUTOCHTHONEM UND ALLOCHTHONEM ORGANISCHEM MATERIAL IN DEN KÄNOZOISCHEN SEDIMENTEN  
DER NORWEGISCHEN SEE (ODP LEG 104). 1994. 78 pp.  
In German with English summary
- 34 CHRISTIAN HASS  
SEDIMENTOLOGISCHE UND MIKROPALÄONTOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ENTWICKLUNG DES SKAGERRAKS (NE NORDSEE)  
IM SPÄTHOLOZÄN. 1994.  
In German with English summary
- 35 BRITTA JÜNGER  
TIEFENWASSERERNEUERUNG IN DER GRÖNLANDSEE WÄHREND DER LETZTEN 340.000 JAHRE.  
DEEP WATER RENEWAL IN THE GREENLAND SEA DURING THE PAST 340,000 YEARS. 1994. 6 + 109 pp.  
In German with English summary
- 36 JÖRG KUNERT  
UNTERSUCHUNGEN ZU MASSEN- UND FLUIDTRANSPORT ANHAND DER BEARBEITUNG REFLEXIONSSEISMISCHER DATEN AUS DER  
KODIAK-SUBDUKTIONSZONE, ALASKA. 1995. 129 pp.  
In German with English summary
- 37 CHARLOTTE M. KRAWCZYK  
DETACHMENT TECTONICS DURING CONTINENTAL RIFTING OFF THE WEST IBERIA MARGIN: SEISMIC REFLECTION AND  
DRILLING CONSTRAINTS. 1995. 133 pp.  
In English with German summary
- 38 CHRISTINE CAROLINE NÜRNBERG  
BARIUMFLUSS UND SEDIMENTATION IM SÜDLICHEN SÜDATLANTIK - HINWEISE AUF PRODUKTIVITÄTSÄNDERUNGEN IM QUARTÄR. 1995. 6 + 108pp.  
In German with English summary
- 39 JÜRGEN FRÖHN  
TEKTONIK UND ENTWÄSSERUNG DES AKTIVEN KONTINENTALRANDES SÜDÖSTLICH DER KENAI-HALBINSEL, ALASKA. 1995. 93 pp.  
In German with English summary

- 40 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1994. 1995.  
In German and English
- 41 FS SONNE - FAHRTBERICHT / CRUISE REPORT SO 103 CONDOR 1 B: VALPARAISO-VALPARAISO, 2.-21.7.1995.  
Hrsg. von ERNST R. FLUEH. 1995. 140 pp.  
Some chapters in German, some in English
- 42 R/V PROFESSOR BOGOROV CRUISE 37: CRUISE REPORT "POSETIV": Vladivostok - Vladivostok, September 23 - October 22, 1994.  
Edited by CHRISTOPH GAEDICKE, BORIS BARANOV and EVGENIY LELIKOV. 1995. 48 + 33 pp.  
In English
- 43 CHRISTOPH GAEDICKE  
DEFORMATION VON SEDIMENTEN IM NANKAI-AKKRETIONSKEIL, JAPAN. BILANZIERUNG TEKTONISCHER VORGÄNGE ANHAND VON SEISMISCHEN  
PROFILIEN UND ERGEBNISSEN DER ODP-BOHRUNG 808. II + 89 pp.  
In German with English summary
- 44 MARTIN ANTONOW  
SEDIMENTATIONSMUSTER UM DEN VESTERIS SEAMOUNT (ZENTRALE GRÖNLANDSEE) IN DEN LETZTEN 250.000 JAHREN. 1995.  
In German with English summary
- 45 INTERNATIONAL CONGRESS: CORING FOR GLOBAL CHANGE - ICGC '95, KIEL, 28 - 30 June, 1995.  
Edited by JÜRGEN MIENERT and GEROLD WEFER. 1996.  
In English
- 46 JENS GRÜTZNER  
ZUR PHYSIKALISCHEN ENTWICKLUNG VON DIAGENETISCHEN HORIZONTEN IN DEN SEDIMENTBECKEN DES ATLANTIKS. 1995. 96 pp.  
In German with English summary
- 47 INGO A. PECHER  
SEISMIC STUDIES OF BOTTOM SIMULATING REFLECTORS AT THE CONVERGENT MARGINS OFFSHORE PERU AND COSTA RICA. 1996. 159 pp.  
In English with German summary
- 48 XIN SU  
DEVELOPMENT OF LATE TERTIARY AND QUATERNARY COCCOLITH ASSEMBLAGES IN THE NORTHEAST ATLANTIC. 1996. 120 pp. + 7 pl.  
In English with German summary
- 49 FS SONNE - FAHRTBERICHT / CRUISE REPORT SO 108 ORWELL: SAN FRANCISCO - ASTORIA, 14.4. - 23.5.1996  
Edited by ERNST R. FLUEH and MICHAEL A. FISHER. 1996.
- 50 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1995. 1996. 93 pp.  
In German and English
- 51 THOMAS FUNCK  
STRUCTURE OF THE VOLCANIC APRON NORTH OF GRAN CANARIA DEDUCED FROM REFLECTION SEISMIC, BATHYMETRIC  
AND BOREHOLE DATA. 1996. VI, 144 pp.  
In English with German summary
- 52 PETER BRUNS  
GEOCHEMISCHE UND SEDIMENTOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS SEDIMENTATIONSVERHALTEN IM BEREICH  
BIOSTRATIGRAPHISCHER DISKONTINUITÄTEN IM NEOGEN DES NORDATLANTIK, ODP LEG 104, SITES 642B UND 643A. 1993. V, 73 pp.  
In German with English summary
- 53 CHRISTIANE C. WAGNER  
COLD SEEPS AN KONVERGENTEN PLATTENRÄNDERN VOR OREGON UND PERU: BIOGEOCHEMISCHE BESTANDSAUFNAHME. 1996. 108, XXXVI pp.  
In German with English summary
- 54 FRAUKE KLINGELHÖFER  
MODEL CALCULATIONS ON THE SPREADING OF SUBMARINE LAVA FLOWS. 1996. 98 pp.  
In English with German summary
- 55 HANS-JÜRGEN HOFFMANN  
OBJEKTORIENTIERTE ANALYSE UND MIGRATION DIFFRAKTIERTER WELLENFELDER UNTER VERWENDUNG DER STRAHLENMETHODE UND  
DER EDGE-WAVE-THEORIE. 1996. XXI, 153 pp.  
In German with English summary
- 56 DIRK KLÄSCHEN  
STRAHLENSEISMISCHE MODELLIERUNG UNTER BERÜCKSICHTIGUNG VON MEHRFACHDIFFRAKTIONEN MIT HILFE DER EDGE-WAVES:  
THEORIE UND ANWENDUNGSBEISPIELE. 1996. X, 159 pp.  
In German with English summary
- 57 NICOLE BIEBOW  
DINOFLAGELLATENZYSTEN ALS INDIKATOREN DER SPÄT- UND POSTGLAZIALEN ENTWICKLUNG DES AUFTRIEBSGESCHEHENS VOR PERU.  
1996. IV, 100, 17, 14 (7 pl.) pp.  
In German with English summary
- 58 RV SONNE - CRUISE REPORT SO109: HYDROTRACE. ASTORIA-VICTORIA-ASTORIA-VICTORIA. MAY 23 - JULY 8, 1996.  
Ed. by PETER HERZIG, ERWIN SUESS, and PETER LINKE. 1997.  
In English
- 59 RV SONNE - CRUISE REPORT SO110: SO - RO (SONNE - ROPOS). VICTORIA-KODIAK-VICTORIA. JULY 9 - AUGUST 19, 1996.  
Ed. by ERWIN SUESS and GERHARD BOHRMANN. 1997.  
In English
- 60 RV AKADEMIK M. A. LAVRENTYEV CRUISE 27. CRUISE REPORT: GREGORY. VLADIVOSTOK-PUSAN-OKHOTSK SEA-PUSAN-VLADIVOSTOK.  
SEPTEMBER 7 - OCTOBER 12, 1996. Ed. by DIRK NÜRNBERG, BORIS BARANOV, and BORIS KARP. 1997. 143 pp.  
In English
- 62 FS SONNE - FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO123: MAMUT (MAKRAN MURRAY TRAVERSE - GEOPHYSIK PLATTENTEKTONISCHER  
EXTREMFÄLLE). Maskat - Maskat, 07.09 - 03.10.1997.  
Ed. by ERNST R. FLUEH, NINA KUKOWSKI, and CHRISTIAN REICHERT
- 63 RAINER ZAHN  
NORTH ATLANTIC THERMOHALINE CIRCULATION DURING THE LAST GLACIAL PERIOD: EVIDENCE FOR COUPLING BETWEEN MELT-WATER  
EVENTS AND CONVECTIVE INSTABILITY. 1997. 133 pp.  
In English

- 64 FS SONNE - FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO112 HIRESBAT (HIGH RESOLUTION BATHYMETRY).  
Victoria, B.C., Canada - Apra Harbor, Guam. 17.09 - 08.10.1996.  
Hrsg. von WILHELM WEINREBE. 1997. 90 pp.  
Some chapters in German, some in English
- 65 NIELS NØRGAARD-PEDERSEN  
LATE QUATERNARY ARCTIC OCEAN SEDIMENT RECORDS: SURFACE OCEAN CONDITIONS AND PROVENANCE  
OF ICE-RAFTED DEBRIS. 1997. 115 pp.  
In English with German summary
- 66 THOMAS NÄHR  
AUTHIGENER KLINOPTILOLITH IN MARINEN SEDIMENTEN - MINERALCHEMIE, GENESE UND MÖGLICHE ANWENDUNG ALS  
GEOTHERMOMETER. 1997. 119, 43 pp.  
In German with English summary